

Chemie und Stereochemie des  
9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo  
[a, c, g, i] cyclododecens  
und einiger Folgeprodukte

von  
Wolfgang Schaper  
aus Marktredwitz



Chemie und Stereochemie des  
9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo  
[a, c, g, i] cyclododecens  
und einiger Folgeprodukte

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von  
Wolfgang Schaper  
aus Marktredwitz

Als Dissertation genehmigt  
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen  
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 6. 1977

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatte: Professor Dr. H. J. Bestmann

Zweitberichterstatte: Professor Dr. P. von R. Schleyer

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor  
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich  
herzlich für das große Interesse an dieser  
Arbeit und die ständige Unterstützung  
durch Anregungen und Diskussionen

Die vorliegende Arbeit entstand in der  
Zeit von Mai 1974 bis Dezember 1976 im  
Institut für Organische Chemie II der  
Universität Erlangen-Nürnberg



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41548420\\_0068](https://archive.org/details/IA41548420_0068)

Mein Dank gilt ferner allen Angehörigen des Instituts für Organische Chemie, die mir durch die Anfertigung von Spektren, C,H-Analysen und Photographien behilflich waren.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. Hagel für seine Hilfe bei den chromatographischen Racematspaltungen und den Herren Dipl.-Min. Fischer und Dr. Springer (Mineralogisches Institut) für die Messung der Differentialthermoanalysen.

Herrn Prof. Dr. G. Wittig bin ich für die Überlassung von Vergleichssubstanzen verbunden.



## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                                                       | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| I. EINLEITUNG                                                                                                                                         | 1     |
| II. ALLGEMEINER TEIL                                                                                                                                  | 3     |
| 1. Das 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzoo-<br>[a,c,g,i]cyclododecen (1)                                                                                | 3     |
| 1.1. Nomenklatur                                                                                                                                      | 3     |
| 1.2. Darstellung                                                                                                                                      | 3     |
| 1.3. Struktur                                                                                                                                         | 6     |
| 1.4. Spektren                                                                                                                                         | 10    |
| 1.4.1. IR- und UV-Spektren                                                                                                                            | 10    |
| 1.4.2. NMR-Spektren                                                                                                                                   | 11    |
| 1.4.2.1. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren                                                                                                                   | 11    |
| 1.4.2.2. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren                                                                                                                | 14    |
| 1.5. Darstellung von (1) über Phosphorylide,<br>Gründe für die Stereospezifität dieser<br>Synthese                                                    | 18    |
| 1.6. Thermische Isomerisierung von (1)                                                                                                                | 25    |
| 1.7. Mechanismus der thermischen Isomerisi-<br>rung von (1)                                                                                           | 27    |
| 1.8. Versuche zur Racematspaltung des Race-<br>mats von (1)                                                                                           | 30    |
| 2. Bromierung der Diastereomeren von (1)                                                                                                              | 32    |
| 2.1.1. Bromierung des Racemats mit zwei Mol<br>N-Brom-succinimid                                                                                      | 32    |
| 2.1.2.1. Umsetzung des Bromierungshauptprodukts<br>mit Lithiumphenyl, Darstellung von<br>cis-9,9a,18,18a-Tetrahydro-tetrabenzoo-<br>[a,c,g,i]heptalen | 37    |
| 2.1.2.2. Umsetzung des Bromierungsnebenprodukts<br>mit Lithiumphenyl                                                                                  | 44    |
| 2.2.1. Bromierung der Mesoform mit zwei Mol<br>N-Brom-succinimid                                                                                      | 45    |

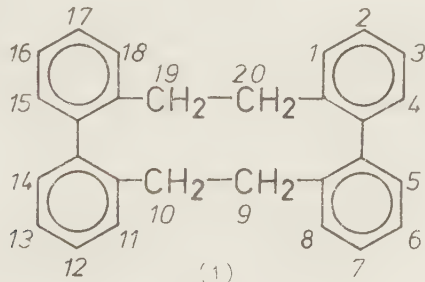
|          |                                                                                                                                                       |    |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.2.1. | Umsetzung des Bromierungsnebenprodukts mit Lithiumphenyl, Darstellung von trans-9,9a,18,18a-Tetrahydro-tetrabenzo-[a,c,g,i]heptalen                   | 51 |
| 2.2.2.2. | Umsetzung des Bromierungshauptprodukts mit Lithiumphenyl, Darstellung von trans-8b,9,18,18a-Tetrahydro-dibenzo-[a,c]phenanthro[9,10-f]cycloocten (14) | 54 |
| 2.2.2.3. | Dehydrierung von (14), Darstellung von Dibenzo[a,c]phenanthro[9,10-f]cycloocten                                                                       | 58 |
| 3.       | Überführung der Bromide in Acetate und Alkohole                                                                                                       | 62 |
| 3.1.     | Darstellung der Acetate                                                                                                                               | 62 |
| 3.1.1.   | Umsetzung der transoiden Dibromide mit Silberacetat                                                                                                   | 62 |
| 3.1.2.   | Umsetzung der cisoiden Dibromide mit Silberacetat                                                                                                     | 64 |
| 3.2.     | Darstellung der Alkohole                                                                                                                              | 68 |
| 4.       | Tetrabenzo[c,e,j,l]1.8-dioxacyclotetradecan, Stereochemie und Wittigsche-Ätherumlagerung                                                              | 74 |
| 4.1.     | Stereochemie der Konformationsisomeren                                                                                                                | 75 |
| 4.2.     | Wittigsche-Ätherumlagerung der Diastereomeren                                                                                                         | 77 |
| 5.       | Umsetzung der Dibromide mit Natriumacetat                                                                                                             | 79 |
| 5.1.     | Transoide Dibromide, Darstellung von 8,8a,16b,16c-Tetrahydro-phenanthro-[9,10-a]fluoranthren                                                          | 79 |
| 5.2.     | Cisoiden Dibromide                                                                                                                                    | 87 |
| 5.3.     | Zum unterschiedlichen Reaktionsverhalten der transoiden und cisoiden Dibromide bei der Solvolyse                                                      | 87 |
| 5.4.     | Zur unterschiedlichen Reaktionsweise der Dibromide in den Systemen Natriumacetat/Eisessig und Silberacetat/Eisessig                                   | 91 |
| 6.       | Phenanthro[9.10-a]fluoranthren                                                                                                                        | 91 |

|       |                                                                                          |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.    | Säurekatalysierte Isomerisierung von<br>Tetrabenz[a,c,g,i]cyclododecen                   | 97  |
| 7.1.  | ,E-Isomeres                                                                              | 97  |
| 7.2.  | Z,Z-Isomeres                                                                             | 99  |
| 8.    | Umsetzung von E,E-Tetrabenz[a,c,g,i]-<br>cyclododecen mit Lewis-Säuren                   | 107 |
| 9.    | Bromwasserstoff-Abspaltung aus den Di-<br>bromderivaten von (1) unter $F^2$ -Bedingungen | 114 |
| 10.   | Eine neue Synthese von E,E- und Z,Z-Tetra-<br>benzo a,c,g,i cyclododecen                 | 117 |
| 10.1. | 2,2'-Bis-(mercaptomethyl)-biphenyl                                                       | 120 |
| 10.2. | Tetrabenz[a,c,g,i,l]1,7-dithiacyclotetra-<br>decan                                       | 121 |
| 10.3. | Oxidation der Thioäther                                                                  | 126 |
| 10.4. | $SO_2$ -Abspaltung aus den Sulfonen                                                      | 130 |
| 10.5. | Versuch zur Racematspaltung von E,E-Tetra-<br>benzo[a,c,g,i]cyclododecen                 | 138 |
| 11.   | Bestrahlung der diastereomeren Thioäther-<br>in Gegenwart von Trimethylphosphit          | 139 |
| III.  | ANMERKUNGEN                                                                              | 141 |
| IV.   | EXPERIMENTELLER TEIL                                                                     | 143 |
| V.    | ERGEBNISSE                                                                               | 160 |
| VI.   | DISKUSION                                                                                | 180 |



# I. EINLEITUNG

Das 2,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen (1) gehört zur Substanzklasse der benzokondensierten Cycloalkene. Durch die Ankondensierung starrer Einheiten an mittlere und große Ringe wird die konformative Freiheit eingeschränkt, was interessante sterische Effekte zur Folge hat <sup>1)</sup>. So wurde bereits bei der ersten Synthese der Titelverbindung durch Wittig und Mitarbeiter erkannt, daß der Kohlenwasserstoff (1) in zwei konformationsisomeren Formen auftritt, die bei Raumtemperatur getrennt stabil sind <sup>2)</sup>. Trotz der sich hiermit bietenden interessanten Aspekte hat (1) im Gegensatz zur Stamverbindung (2) und deren Tetrahydroderivat (3) bisher wenig Beachtung gefunden. In Fortsetzung einleitender Untersuchungen <sup>3,4)</sup> soll deshalb versucht werden, Näheres über Chemie und Stereochemie der beiden Isomeren von (1) und einiger Folgeprodukte zu erfahren.



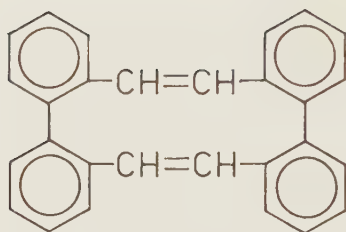
1a) J. Dale, *Angew. Chem.* **78**, 1070 (1966).

1b) W. D. Ollis, J. F. Stoddart und I. O. Sutherland, *Tetrahedron* **30**, 1903 (1974).

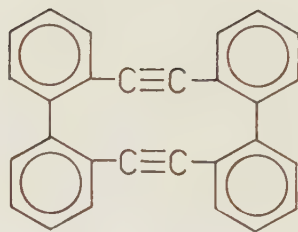
2) G. Wittig, G. Koenig und K. Clauß, *Liebigs Ann. Chem.* **593**, 127 (1955).

3) D. Ruppert, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1968.

4) W. Schaner, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1974.



(2)



(3)

## II. ALLGEMEINER TEIL

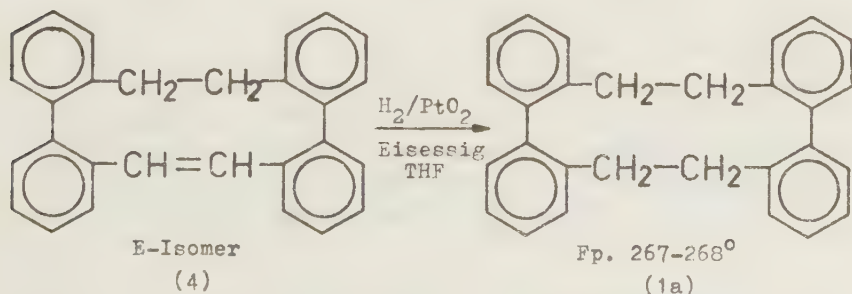
### 1. Das 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[a,c,g,i]cyclo- dodecen

#### 1.1. Nomenklatur

Die korrekte Bezeichnung der Verbindung (1) lautet 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen <sup>5)</sup>. Daneben kann (1) auch entsprechend der von Vögtle eingeführten Nomenklatur für Phane <sup>6)</sup> als [2,0,2,0]-ortho-Cyclophan oder als [2,2](2,2')-Biphenylophan benannt werden.

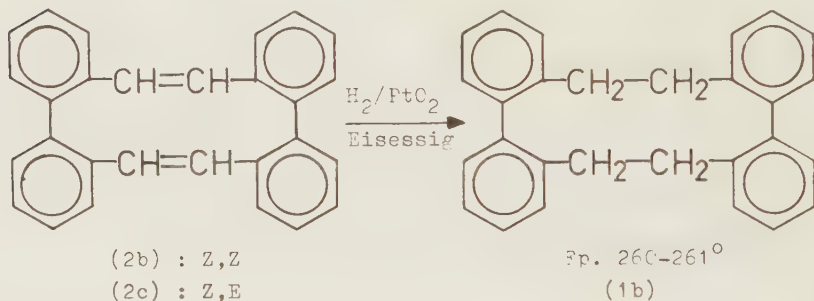
#### 1.2. Darstellung

Der Kohlenwasserstoff (1) wurde erstmals 1955 von Wittig und Mitarbeitern dargestellt <sup>2)</sup>: Durch katalytische Hydrierung von E-9,10-Dihydro-tetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen (4) wurde eine Tetrahydroverbindung (1a) vom Fp. 267-268°C erhalten.



5) I. Hellwinkel: "Die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie". Springer-Verlag, Berlin 1974, S.12ff.

Hydrierte man das Z,Z- bzw. das Z,E-Tetrabenz[a,c,g,i]cyclo-  
dodecen (2b) bzw. (2c)<sup>7)</sup>, so entstand unter Aufnahme von  
zwei Mol Wasserstoff ein Kohlenwasserstoff (1b) von annähernd  
gleichem Schmelzpunkt (260-261°), der sich beim Erhitzen auf  
240° in (1a) umwandelt und bei dem es sich um ein Konforma-  
tionsisomeres von (1a) handelt<sup>2)</sup>.



Das Isomere (1b) wurde in der Folgezeit auch durch katalyti-  
sche Hydrierung von 9,10,1<sup>o</sup>,20-Tetradehydro-tetrabenz[a,c,g,i]-  
cyclododecen (3) gewonnen<sup>9)</sup>.

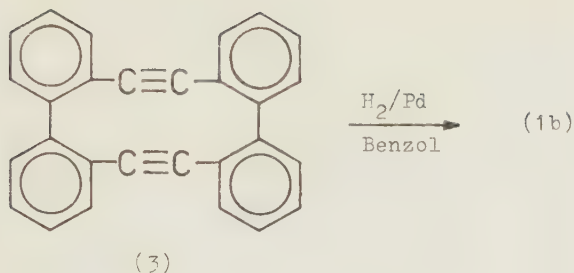
6a) F. Vögtle und P. Neumann, Tetrahedron Lett. 1969, 5329.

6b) F. Vögtle und P. Neumann, Angew. Chem. 84, 75 (1972).

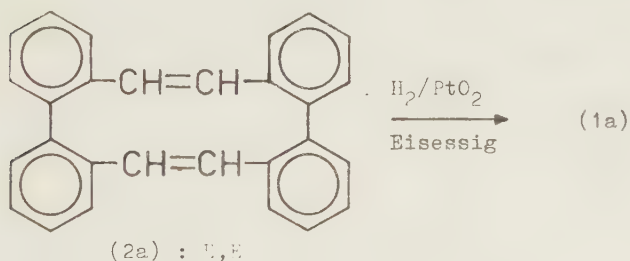
7) Die Autoren<sup>2)</sup> ordneten dem Olefin vom Fp. 163-164° (2c) die E,E-Struktur zu. Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>8)</sup> hat jedoch ergeben, daß es sich bei (2c) um das Z,E-Isomere handelt.

8) H. Irngartinger, Chem. Ber. 105, 2068 (1972).

9) H. A. Staab, E. Wehinger und W. Thorwart, Chem. Ber. 80, 668 (1968).



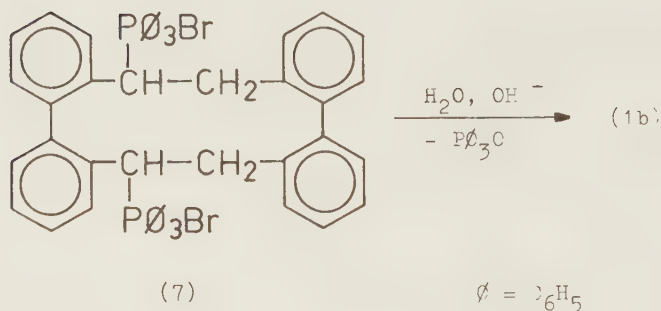
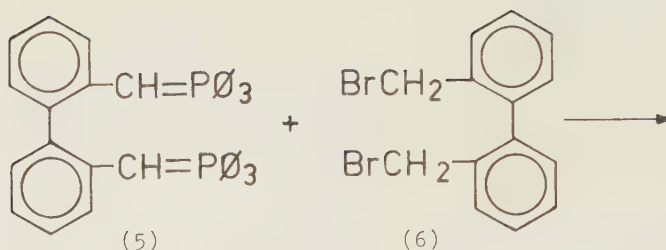
Bei der Hydrierung des erst vor kurzem dargestellten E,E-Isomeren von (2) entstand dagegen (1a) <sup>10)</sup>.



Die bisher beschriebenen Methoden haben den Nachteil, daß die Synthese der Hydrierungsvorstufen sehr aufwendig ist. Als günstigste Möglichkeit zur Darstellung von (1) hat sich die alkalische Verseifung des durch zweifache intermolekulare C-Alkylierung aus dem Bisylid (5) und 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl (6) entstandenen cyclischen Bisphosphoniumsalzes (7) erwiesen, wobei ausschließlich (1b) entsteht <sup>11)</sup>.

10) G. Wittig und G. Skipka, Liebigs Ann. Chem. 1973, 59.

11) H. J. Bestmann und D. Ruppert, Angew. Chem. 80, 668 (1968).



### 1.3. Struktur

Einen detaillierten Strukturvorschlag für die Konformationsisomeren von (1) machte erstmals Ruppert, der mit Hilfe von Molekülmodellen und spektroskopischer Daten (1a) die Konformation A, (1b) die Konformation B zuordnete <sup>3)</sup>.

Eine Röntgenstrukturanalyse <sup>12)</sup> bestätigte dies im wesentlichen. Bei (1b) liegt im Kristall jedoch die gestaffelte Konformation C vor.

12) U. Voll, H. Burzlaff und H. J. Bestmann, Chem. Ber. 109, 1325 (1976).

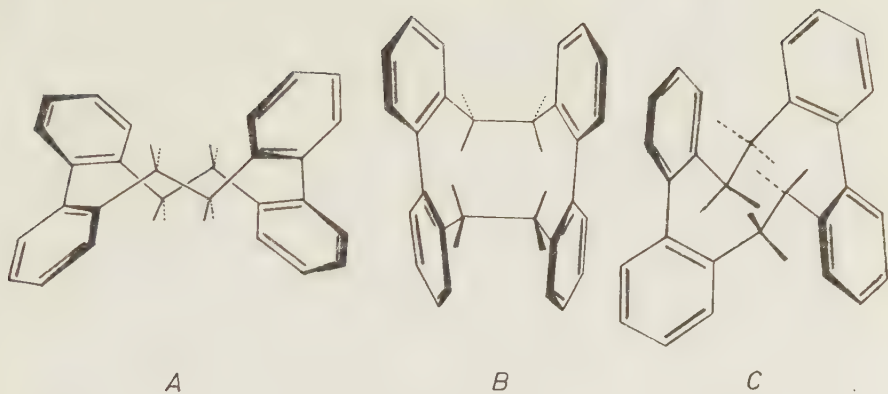


Abb. 1. Konformationen A, B, C von (1)

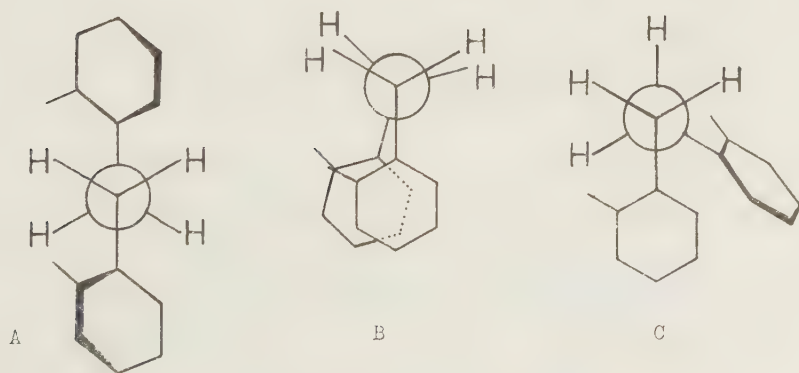


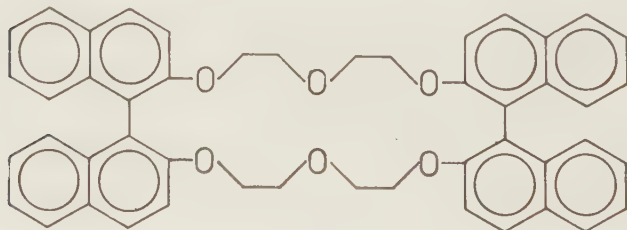
Abb. 2. Newman-Projektionen der Konformationen A, B, C von (1)

Das Molekül A ist trotz seiner hohen Symmetrie ( $D_2$ ) chiral <sup>13)</sup>; beide Biphenyleinheiten besitzen gleiche Konfiguration (RR bzw. SS). B und C stellen Mesoformen dar (Symmetrie  $C_{2h}$  bzw.  $C_i$ ), d.h. die Konfiguration ist RS. Die Isomeren (1a) und (1b) sind also Diastereomere <sup>14)</sup>.

Bei der katalytischen Hydrierung des E,E-Diolefins (2a) <sup>15)</sup> und des Monoolefins (4), (dessen Kohlenstoffgerüst nach Molekülmodellen dem von (2a) völlig entspricht) zu (1a), bzw. des Z,Z-Isomeren (2b) <sup>16)</sup> zu (1b), findet eine normale cis-Addition von Wasserstoff an die Doppelbindung statt <sup>17)</sup>. Analog sollte bei der Hydrierung des Z,E-Diolefins (2c) <sup>7,8)</sup> ein Produkt der Konformation D (Symmetrie  $C_1$ , Konfiguration RS) entstehen. Da diese Struktur jedoch sterisch sehr ungünstig ist, geht das Molekül, ohne daß die Konfiguration an den Biphenyleinheiten geändert werden muß, in C über. Bei der Hydrierung des Tetradehydroderivats (3) <sup>18)</sup> (Konfiguration RR,SS) zur Mesoform (1b) muß dagegen ein Mal Konfigurationsumkehr eingetreten sein.

13) M. Farina und U. Morandi, Tetrahedron 30, 1819 (1974).

14) Auch von dem strukturverwandten Kronenäther (8) wurde eine Mesoform und ein Racemat isoliert:



(8)

E. B. Kyba, K. Koga, L. R. Souza, M. G. Siegel und  
D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2692 (1973).

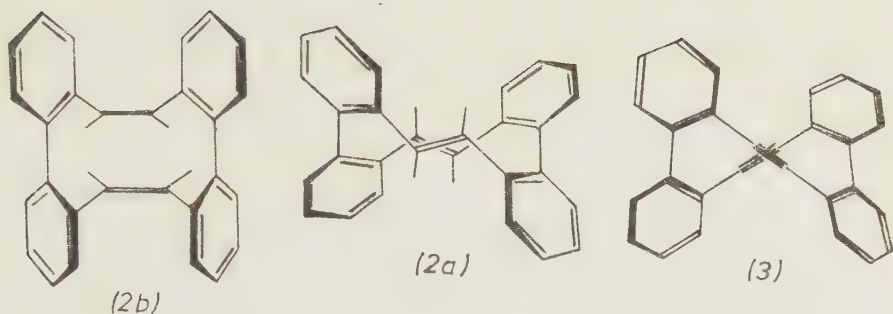


Abb. 3. Struktur der Hydrierungsvorstufen (2a), (2b), (3)

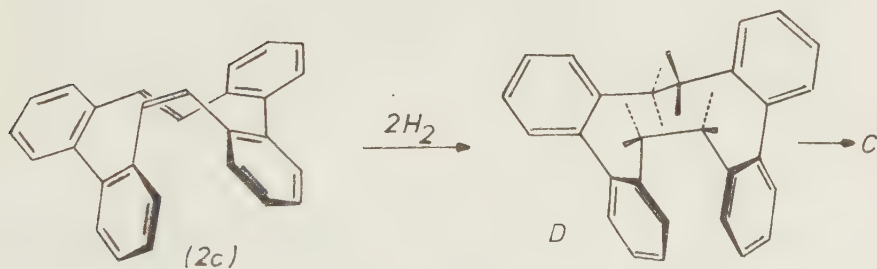


Abb. 4. Stereochemischer Ablauf der katalytischen Hydrierung von (2c)

15) Röntgenstrukturanalyse von (2a):

a) H. Irngartinger, Chem. Ber. 106, 2796 (1973).

b) P. J. Roberts und O. Kennard, J. Chem. Soc. Perkin II, 1973, 1984.

16) Röntgenstrukturanalyse von (2b):

H. Irngartinger, Chem. Ber. 106, 2786 (1973).

17) E. L. Eliel: "Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen", Verlag Chemie, Weinheim 1966, S.416, 420.

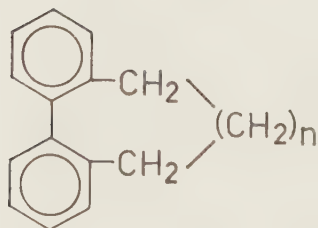
18) Röntgenstrukturanalyse von (3):

H. Irngartinger, Chem. Ber. 106, 761 (1973).

## 1.4. Spektren

### 1.4.1. IR- und UV-Spektren

IR- und UV-Spektren der Isomeren sind bereits veröffentlicht <sup>2)</sup>. Die UV-Spektren von (1a) und (1b) sind nahezu identisch. Sie zeigen kein Adsorptionsmaximum oberhalb 220 nm, was auf eine starke Verdrillung der Biphenyleinheiten ( verminderte Konjugation zwischen den Benzolringen ) auch im gelösten Molekül hinweist. ( Im festen Zustand beträgt der Torsionswinkel  $\varphi$   $63,4^\circ$  für das Racemat und  $84,9^\circ$  für die Mesoform <sup>12)</sup>. ) Bei der Mesoform liegt offensichtlich auch in Lösung die Konformation C vor ( siehe Abb.1. S.7 ), da sich  $\varphi$  bei der Struktur B an Hand von Dreidringmodellen auf ca.  $45^\circ$  abschätzen läßt, was ein deutliches Adsorptionsmaximum bei etwa 250 nm zur Folge haben müßte ( siehe Tabelle 1 ).



| n | Lage des Maximums (nm) | Torsionswinkel $\varphi$ |
|---|------------------------|--------------------------|
| 0 | 264                    | $15^\circ$               |
| 1 | 247,5                  | $49^\circ$               |
| 2 | 238                    |                          |
| 3 | ---                    |                          |

Tabelle 1. Abhängigkeit der UV-Adsorption in 2,2'-disubstituierten Biphenylderivaten vom Torsionswinkel  $\varphi$

# 1.4.2. NMR-Spektren

## 1.4.2.1. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

### a) Racemat (1a)

Sowohl in Benzol als in  $\text{CDCl}_3$  zeigen die Protonen der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  Brücken das auf Grund der Molekülsymmetrie zu erwartende AA'BB'-Spektrum ( zu  $\bar{\nu} = 2,85$  symmetrisches Multiplett ).

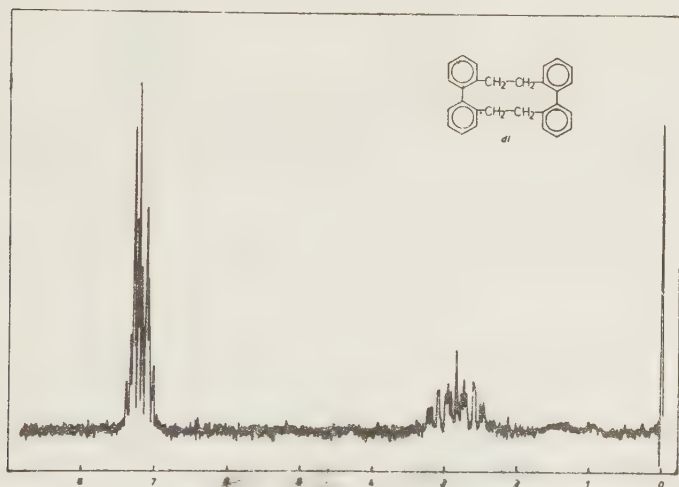


Abb. 5. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (1a) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

- 19a) K. Mislow, S. Hyden und H. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc 84, 1449 (1962).
- 19b) K. Mislow, E. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon und G. H. Wahl, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1710 (1964).
- 19c) A. C. Cope und R. D. Smith, J. Amer. Soc. 78, 1012 (1956).

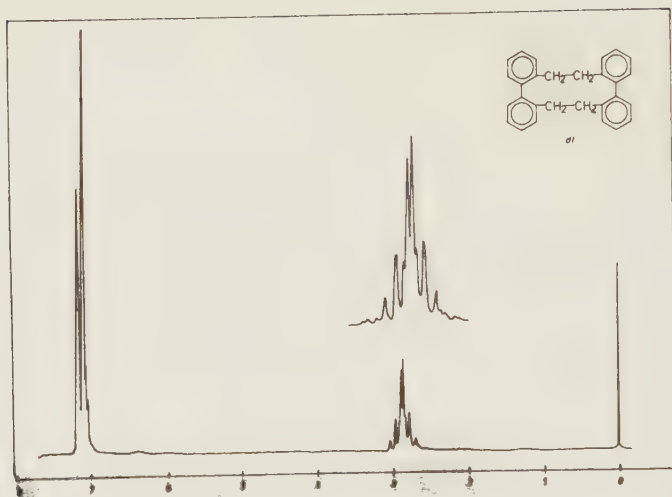


Abb. 6. 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (1a) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit TMS als internem Standard

b) Mesoform

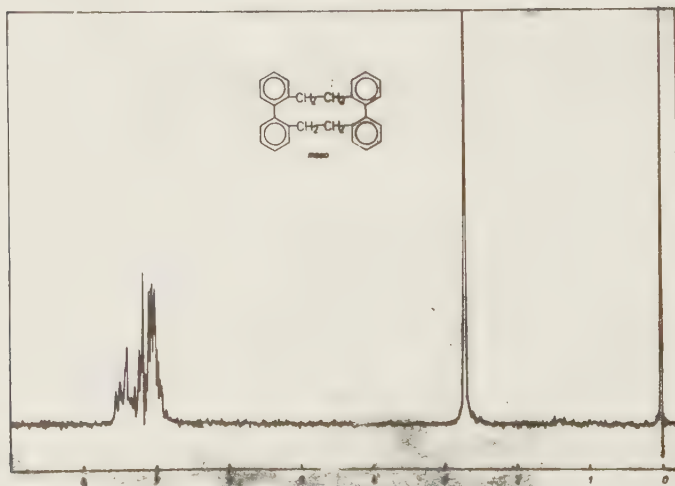


Abb. 7. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (1b) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

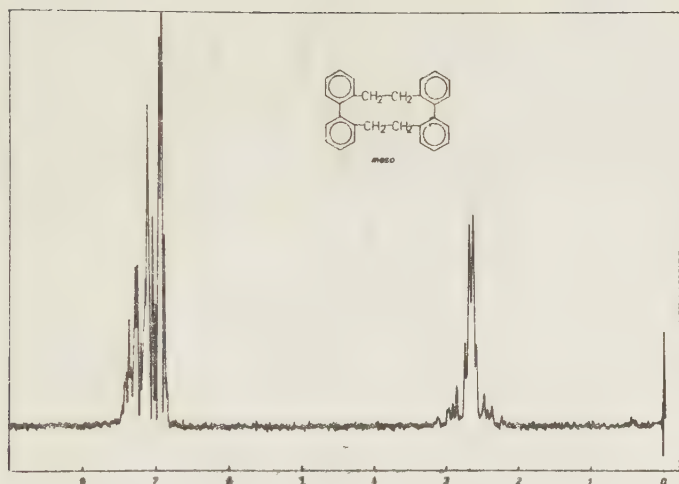


Abb. 8. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (1b) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit TMS als internem Standard

In der Konformation C besitzen alle vier Protonen der  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücken verschiedene Umgebung. Dies läßt für die aliphatischen Protonen ein ABCD-Spektrum erwarten. Tatsächlich tritt jedoch in  $\text{CDCl}_3$  ein Singulett ( $J=2,70$ , hervorgerufen durch zufällige magnetische Äquivalenz der  $\text{CH}_2$ -Protonen), in Benzol ein AA'BB'-Spektrum auf, wie dies für die Konformation B typisch ist. Dies kann durch ein gegenüber der Zeitskala des NMR-Prozesses schnelles Hin- und Herpendeln des Moleküls zwischen den äquivalenten Konformationen C und C' erklärt werden, wobei der Übergangszustand B durchlaufen wird. Als Mittelwert wird dann das Spektrum der höhersymmetrischen Konformation B gemessen<sup>20)</sup>. Eine Tieftemperaturmessung in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-50^\circ$  ergab keine Aufspaltung des  $\text{CH}_2$ -Signals. Auch bei dieser Temperatur ist also die Beweglichkeit des Moleküls nicht so weit herabgesetzt, daß sich die Inäquivalenz der  $\text{CH}_2$ -H-Atome NMR-spektroskopisch nachweisen ließe.

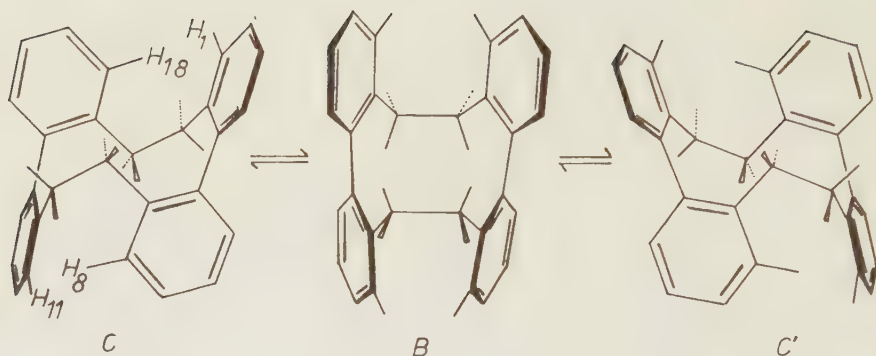


Abb. 9. Dynamisches Verhalten der Mesoform (1b) in Lösung

Charakteristisch für die Mesoform von (1) ist, daß die zur Äthanbrücke ortho- ständigen Protonen etwas abgesetzt bei tieferem Feld adsorbieren. Dies ist auf gegenseitige sterische Kompression zwischen  $H_1$  und  $H_{18}$  bzw.  $H_8$  und  $H_{11}$  ( van der Waals-Effekt ) <sup>21)</sup> und den Ringstromeffekt des jeweils gegenüberliegenden Benzolkerns zurückzuführen.

#### 1.4.2.2. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Bei beiden Isomeren treten 7 Resonanzen auf. (Beim Racemat überlagern sich zwei Signale; größere Intensität des Peaks bei  $\bar{\nu} = 127,39$ ). Für (1a) (Racemat) ist dies aus Symmetriegründen zu erwarten, bei der Mesoform deutet dies wieder auf ein schnelles Pendeln zwischen den Konformationen C und C' hin (14 nichtäquivalente C-Atome) wobei als Mittelwert das Spektrum der höhersymmetrischen Konformation B resultiert (7 nichtäquivalente C-Atome).

20) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 256.

21) op. cit. 20), S. 94.

Bei tiefstem Feld erscheinen jeweils die die Benzolringe verknüpfenden quartären aromatischen C-Atome, die auf Grund ihrer großen Longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  die geringste Intensität besitzen <sup>22)</sup>. Es folgen die durch die Äthanbrücken substituierten quartären C-Atome. Nach höherem Feld zu adsorbieren die tertiären aromatischen C-Atome und die  $\text{CH}_2$ -Gruppen.

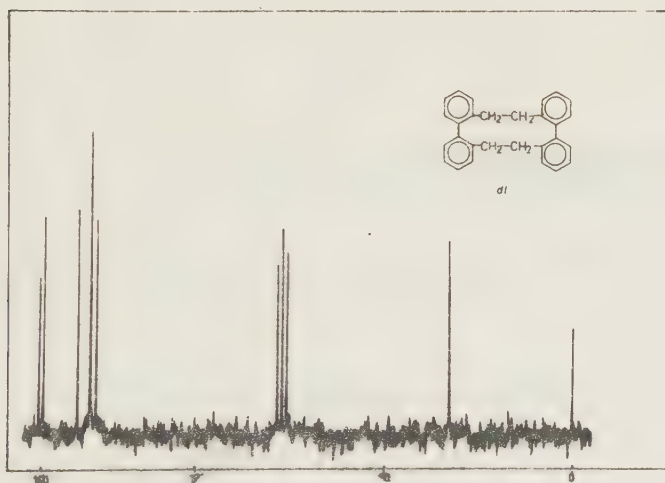


Abb. 10.  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Racemats (1a) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

$\delta = 140,66$  (C-4a, C-4b, C-14a, C-14b)  
 $139,59$  (C-8a, C-10a, C-18a, C-20a)  
 $130,68; 127,39$  (2C);  $125,83$  (tertiäre arom. C)  
 $32,75$  ( $\text{CH}_2$ )

22) E. Breitmaier, W. Voelter: " $^{13}\text{C}$ -NMR-Spectroscopy", Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 110 ff.

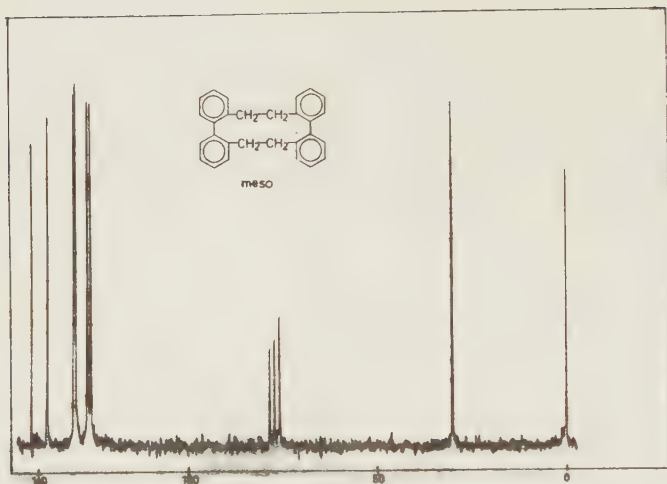


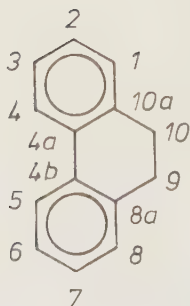
Abb. 11.  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Mesoform (1b) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

$\delta = 141,26$  (C-4a, C-4b, C-14a, C-14b)

137,13 (C-8a, C-10a, C-18a, C-20a)

130,10; 129,73; 126,55; 125,63 (tertiäre arom C)

30,05 ( $\text{CH}_2$ )



(9)

Der Vergleich der Spektren von (1a) und (1b) mit dem des 9,10-Dihydrophenanthrens (9) zeigt deutlich die starke Abhängigkeit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von sterischen Einflüssen. Beim kritiklosen Anwenden von Additivitätsregeln <sup>23)</sup> würde man für (1a), (1b) und (9) identische Spektren erwarten. Bei (9) sind jedoch die die Benzolringe verknüpfenden quartären C-Atome (4a,4b) gegenüber (1) deutlich nach höherem Feld verschoben ( 7ppm gegenüber (1b) ).

Der Grund könnte in einer durch die geringere Verdrillung des Binphenylsystems in (9) bedingte veränderte Elektronendichteverteilung im aromatischen System zu suchen sein <sup>24</sup>). Die Einebnung ist auch der Grund für die durch sterische Kompression bedingte Hochfeldverschiebung von C-4, C-5 ( $\delta = 123,61$ ). (Diese Zuordnung konnte auch durch selektive Entkopplung von H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> bewiesen werden.)

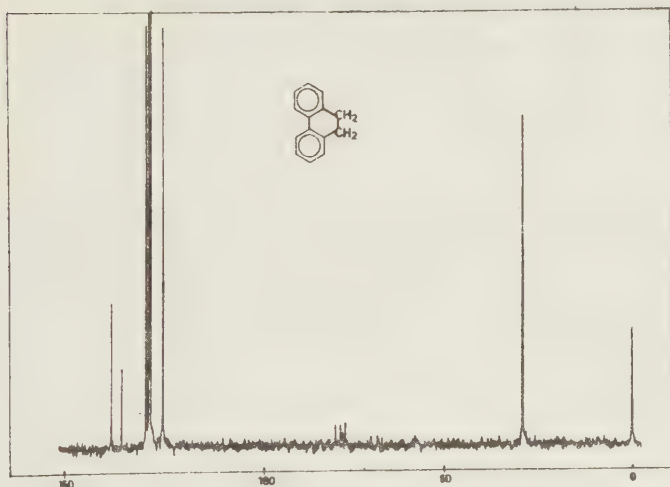


Abb. 12. <sup>1</sup>H-breitbandentkoppeltes <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 9,10-Dihydrophenanthren in CDCl<sub>3</sub> mit TMS als internem Standard

- $\delta = 137,21$  (C-8a, C-10a)
- 134,39 (C-4a, C-4b)
- 128,03; 127,25; 126,86 (C-1, C-2, C-3, C-6, C-7, C-8)
- 123,61 (C-4, C-5)
- 29,01 (CH<sub>2</sub>)

23) G. B. Savitsky und K. Namikawa, J. Phys. Chem. 68, 1956 (1964).

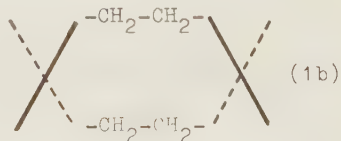
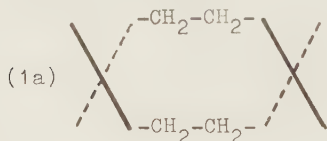
### 1.5. Darstellung von (1) über Phosphorylide; Gründe für die Stereospezifität der Synthese

Bei der auf S. 5 erwähnten Darstellung von (1) durch doppelte C-Alkylierung und Verseifung des cyclischen Phosphoniumsalzes (7) wurde nach der Aufarbeitung ausschließlich der meso-Kohlenwasserstoff (1b) isoliert <sup>11)</sup>. Diese Stereospezifität kann folgende Gründe haben:

- a) Es entsteht bei der Ringschlußreaktion nur das sich von der meso-Konformation ableitende "cisoid" <sup>\*)</sup> Phosphoniumsalz (7b), welches nach der Verseifung (1b) ergibt.

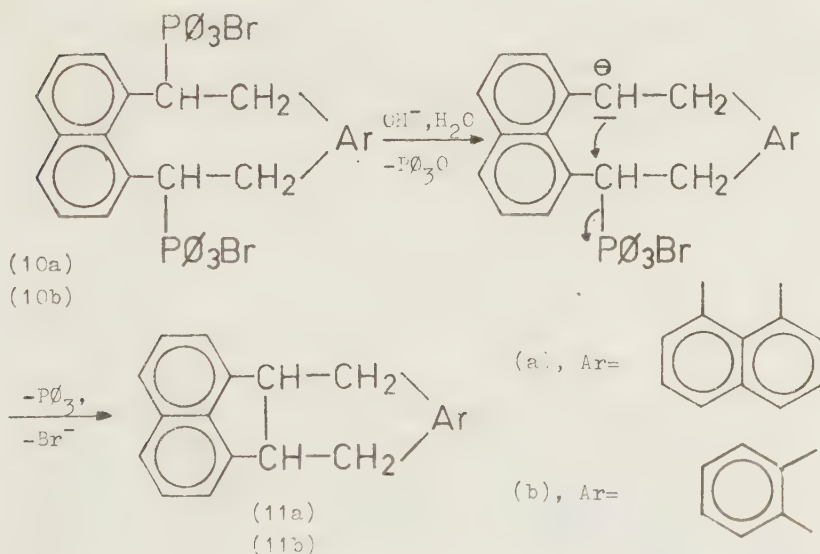
---

<sup>\*)</sup> "cisoid" bezieht sich auf die relative Lage der Benzolringe an der Äthanbrücke in der Mesoform (1b) bei der Konformation B. Entsprechend werden im folgenden Derivate des Racemats (1a) als "transoid" bezeichnet (vgl. Abb. 1,2 und 9). (1a) und (1b) bzw. deren Folgeprodukte können auch durch die nachstehenden Projektionsformeln dargestellt werden:



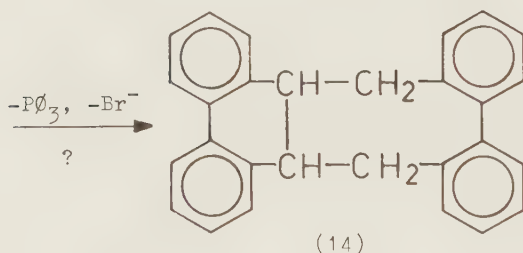
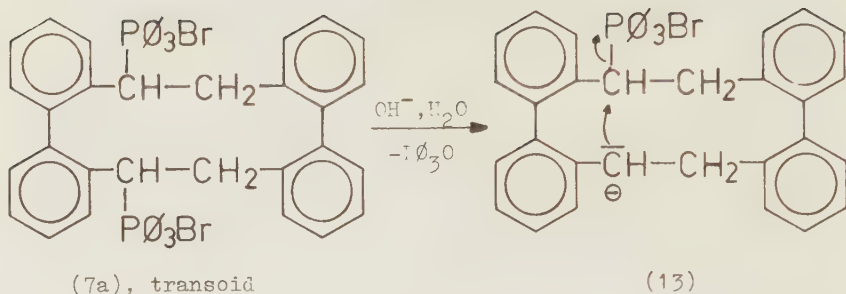
- 
- 24) Zum Einfluß der Elektronendichteverteilung auf die chemischen Verschiebungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen:
- T. D. Alger, D. M. Grant und E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5397 (1966).
  - A. J. Jones, D. M. Grant und K. F. Kuhlmann, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5013 (1969).
  - A. J. Jones, T. D. Alger, D. M. Grant und W. M. Litchman, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2386 (1970).
  - A. J. Jones, P. D. Gardner, D. M. Grant, W. M. Litchman, und V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2395 (1970).
- 25) D. K. Dalling und D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5318 (1972).

- b) Es entsteht ein Gemisch von (7b) und dem "transoiden" Phosphoniumsalz (7a) der Konformation A (siehe Abb.1 S.7), wobei letzteres aber bei der Verseifung zu einem anderen Produkt als dem Racemat (1a) reagiert. Als Ausweichreaktion kommt die transannulare  $P(C_6H_5)_3$ -Eliminierung des als Zwischenprodukt auftretenden Carbanions (13) zum Kohlenwasserstoff (14) in Frage <sup>26)</sup>. In der transoiden Konformation sollte die enge räumliche Nachbarschaft der Äthanbrücken einen solchen Reaktionsverlauf begünstigen, wie er z.B. bei den verwandten Verbindungen (10a) und (10b) gefunden wurde <sup>11)</sup>:

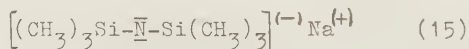


## 26) Mechanismus der Phosphoniumsalz-Verseifung:

- J. Meisenheimer, J. Caspar, M. Hönig, W. Lauter, L. Lichtenstedt und W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 (1926).
- G. W. Fenton und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1929, 2342.
- H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 634, 1 (1960).

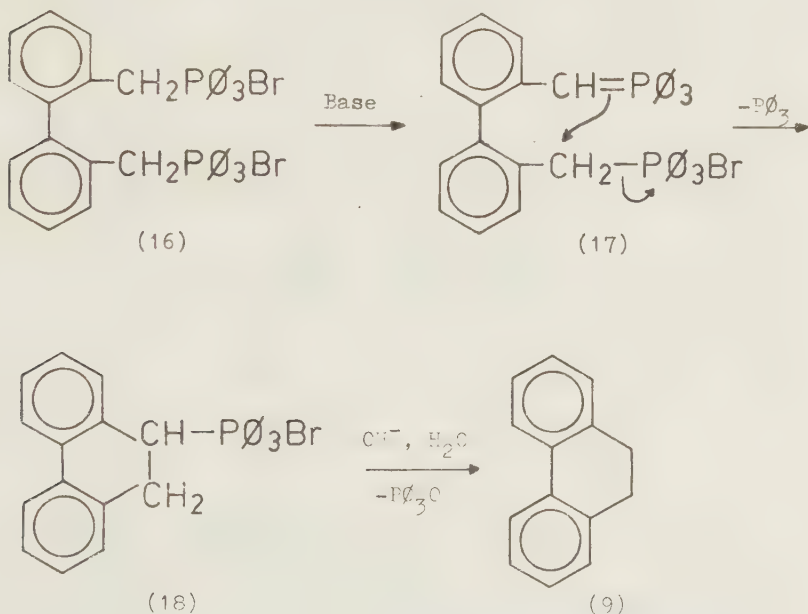


Zur Klärung dieser Fragen wurde die in 11) beschriebene Synthese nochmals durchgeführt, wobei allerdings bei der Darstellung des Ylids (5) aus dem entsprechenden Phosphoniumsalz statt Natriumamid die einfacher zu handhabende Base Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (15) <sup>27)</sup> ("Silazid") verwendet wurde.



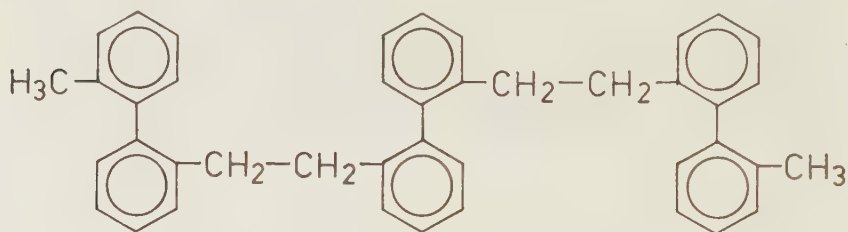
27) vgl. H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).

Das in Benzol gelöste Dibromid (6) wurde im Verlauf mehrerer Stunden zu der benzolischen Lösung des Ylids (5) zugetropft, das ausfallende Natriumbromid / Phosphoniumsalz-Gemisch abgesaugt und ohne Trennung mit 15%-iger Natronlauge verseift. Die organischen Reaktionsprodukte wurden in Benzol aufgenommen und das Phosphinoxid durch Chromatographie an Kieselgel abgetrennt. Das Eluat enthielt neben dem meso-Kohlenwasserstoff (1b) nur geringe Mengen 9,10-Dihydrophenanthren (9)<sup>28)</sup>, das durch folgende Nebenreaktion entstanden sein dürfte:



28) D. M. Hall, M. S. Lesslie und E. F. Turner, J. Chem. Soc. 1950, 711.

Bei einigen Ansätzen Wurde weiterhin in geringer Menge ein farbloser Kohlenwasserstoff isoliert, der laut Massenspektrum und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die offenkettige Struktur (19) besitzt.



(19)

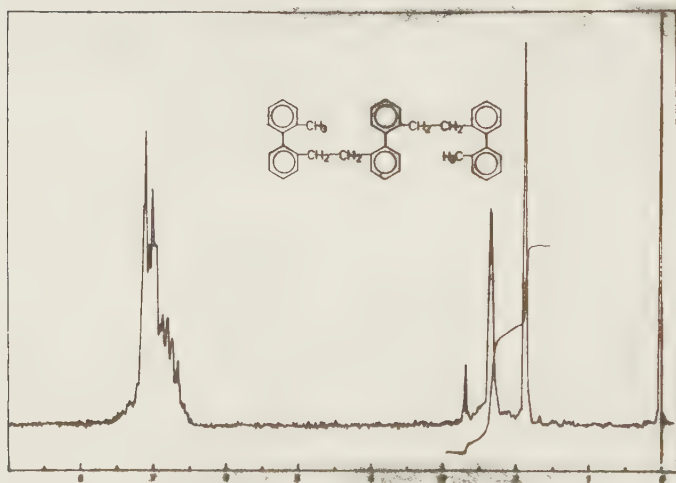


Abb. 13. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (19) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

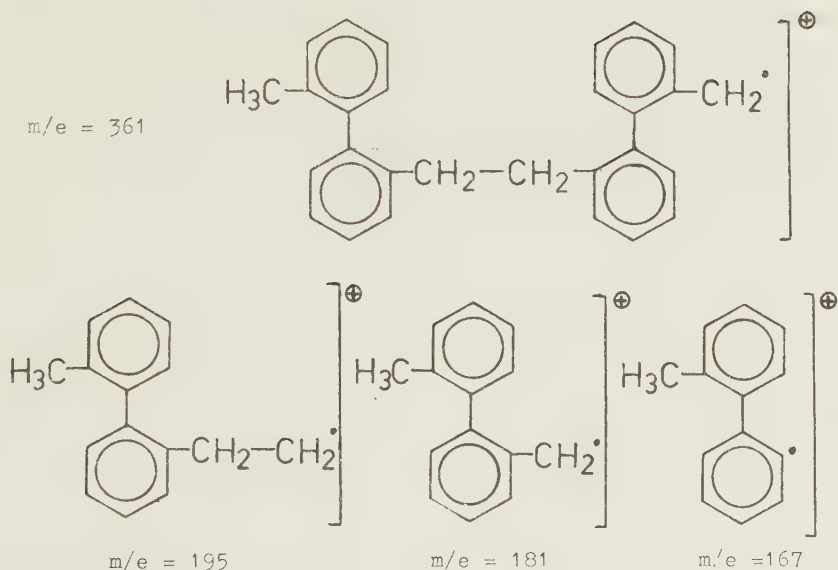
$\bar{\nu}=1,85$   $\text{CH}_3$ -Protonen;  $\bar{\nu}=2,35$   $\text{CH}_2$ -Protonen

Das Singulett bei  $\bar{\nu}=2,70$  ist auf beigemengten meso-Kohlenwasserstoff (1b) zurückzuführen.

Massenspektrum:

$M^+ = 362$

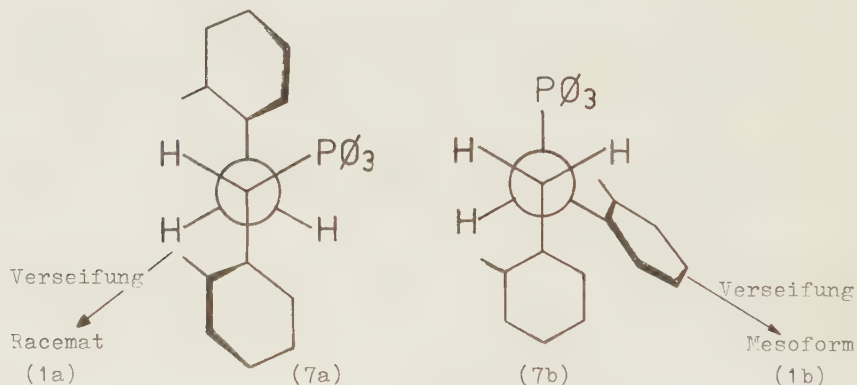
charakteristische Bruchstücke:



(19) entsteht durch Reaktion von zwei Molekülen Ylid mit einem Molekül Dibromid. Da es nur in geringen Mengen gebildet wurde und die Abtrennung von (1b) nicht vollständig gelang, wurde kein Schmelzpunkt bestimmt, bzw. keine Elementaranalyse angefertigt. Durch Arbeiten in verdünnter Lösung konnte die Bildung von (19) schließlich völlig unterdrückt werden.

Durch Erhitzen des Kohlenwasserstoff-Rohprodukts mit Methanol und Abfiltrieren in der Hitze ließ sich die Mesoform (1b) in einer Ausbeute von (57%) gewinnen (bezogen auf Bromid und Phosphoniumsalz).

Da weder das Racemat (1a) noch eine Verbindung der Struktur (14) gefunden wurde, muß bereits die Bildung des Phosphoniumsalzes (7b) stereospezifisch verlaufen. Betrachtet man die Newman-Projektionen der Äthanbrücken in (7a) und (7b), so sieht man, daß in der den meso-Kohlenwasserstoff ergebenden Konformation (7b) der voluminöse  $P\phi_3$ -Rest in anti-Stellung zum Aromaten steht, während er in (7a) in windschiefer Lage angeordnet ist. Diese Betrachtung bezieht sich zwar auf den Energieinhalt der Endprodukte, der zu (7b) führende Übergangszustand dürfte allerdings ebenfalls der günstigere sein.



Durch Verwendung geeignet substituierter, optisch stabiler Derivate von (5) und (6) als Cyclisierungskomponenten sollten sich weitere Einblicke in den genauen Ablauf der Ring-schlußreaktion gewinnen lassen (vgl. S. 141).

### 1.6. Thermische Isomerisierung von (1)

Schon bei der erstmaligen Darstellung von (1) wurde beobachtet, daß sich die Mesoform (1b) beim trockenen Erhitzen auf  $220^{\circ}$  irreversibel in das Racemat (1a) umlagert <sup>2)</sup>. Die Erscheinung, daß (1b), wenn man eine Probe in den auf  $235^{\circ}$  vorgeheizten Schmelzpunktsapparat einführt, sofort schmilzt, anschließend wieder erstarrt und beim weiteren Erhitzen bei  $260^{\circ}$  wieder zu schmelzen beginnt <sup>2)</sup>, ist auf diese irreversible Umwandlung zurückzuführen. Dies bedeutet gleichzeitig, daß der wahre Schmelzpunkt der Mesoform (1b) bei ca.  $235^{\circ}$  liegt. ( Unterhalb  $235^{\circ}$  tritt der geschilderte Effekt nicht auf ). Bei langsamen Aufheizen tritt die Isomerisierung zu (1a) ohne Schmelzen ein, jedoch wird die kristalline Substanz amorph. Der Literaturschmelzpunkt für (1b) <sup>2,9,10,11)</sup> ist also streng genommen nur der Schmelzpunkt des Racemats (1a). Quantitativ kann die Isomerisierung (1b)  $\rightarrow$  (1a) mit Hilfe der Differentialthermoanalyse untersucht werden (siehe S. 182).

Ein anderes Bild erhält man, wenn die Isomerisierung in Lösung durchgeführt wird.

Proben von (1a) bzw. (1b) wurden mit Diphenyläther im NMR-Röhrchen 15 Stunden auf  $200^{\circ}$  erhitzt und anschließend das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der heißen Lösung aufgenommen.

---

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie eignet sich am besten zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses bei (1), da hier die Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen deutlich getrennt sind, während sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die  $\text{CH}_2$ -Protonen von (1a) und (1b) überlagern. Bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bedingen zwar die sehr unterschiedlichen transversalen Relaxationszeiten  $T_1$  der verschiedenen C-Atome große Intensitätsunterschiede für die entsprechenden Resonanzsignale <sup>29)</sup>, doch dürfte dies im Falle von (1a) und (1b) ( es wird jeweils das gleiche C-Atom verglichen ) keine allzu große Rolle spielen.

Leider mußte während der Messung aus technischen Gründen auf  $130^{\circ}$  abgekühlt werden ( der Spinner blieb bei höheren Temperaturen stocken ), so daß geringe Mengen an (1) ausfielen. Trotzdem zeigen die Spektren, daß sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren einstellt, in dem, gleichgültig ob vom Racemat oder der Mesoform ausgegangen wurde, das Racemat im Überschuß vorliegt. Um allerdings einigermaßen quantitative Aussagen machen zu können, wäre es wünschenswert, sobald es die apparativen Möglichkeiten erlauben, die Messungen bei  $180^{\circ}$  nochmals durchzuführen.

Bei der irreversiblen Umwandlung der Mesoform in das Racemat in fester Phase spielen intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall eine Rolle. Um die relativen Energieinhalte in Lösung zu vergleichen (hier spielen im Idealfall die intermolekularen Kräfte keine Rolle mehr) müssen die jeweiligen freien Bildungsenthalpien  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  betrachtet werden.

Wie die Differentialthermoanalyse ergibt, ist das Racemat gegenüber der Mesoform um 2,2 - 4,2 kcal/Mol begünstigt (wobei der genaue Wert näher an der unteren Grenze liegen dürfte, siehe S. 182 ). Um eine Angleichung von  $\Delta G$  der Diastereomeren zu erhalten, wie sie das beobachtete Gleichgewicht fordert (für ein Isomerenverhältnis von 1:1 muß  $\Delta G=0$ , für 2:1 bei  $25^{\circ}\text{C}$  gleich 0,4 kcal/Mol sein), muß sich die Entropie zugunsten der Mesoform auswirken <sup>30, 31</sup>). Im einzelnen begünstigen folgende Faktoren (1b):

- a) die größere Beweglichkeit von (1b) (Pendelbewegung zwischen den Konformationen G und G', siehe S. 14).
- b) die geringere Symmetrie <sup>32</sup>): das Racemat (Sym.  $D_2$ ) besitzt die Symmetriezahl  $\sigma = 4$ , welche die Entropie um den Betrag  $-R \ln \sigma = -R \ln 4 = -2,76 \text{ cal/Grd} \cdot \text{Mol}$  erniedrigt. Die Mesoform besitzt in den Konformationen G und G' (Sym.  $C_1$ ) keine

30) P. von R. Schleyer, K. R. Blanchard und C. D. Woody, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1358 (1963).

31) D. E. Johnston, M. A. McKervey und J. J. Rooney, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972, 29.

Drehachse und folglich die Symmetriezahl 1, welche keinen Beitrag zur Entropie bewirkt.

Insbesondere des Racemats wirkt sich aus:

c) die Mischungsentropie  $R \ln 2 = 1,38 \text{ cal/Grd}^\circ\text{Mol}$  für racemische Substanzen <sup>33)</sup>.

Insgesamt bewirken die Faktoren b) und c) für die Mesoform einen Entropiegewinn von  $R \ln 2 = 1,38 \text{ cal/Grd}^\circ\text{Mol}$  und an freier Enthalpie  $\Delta G = -T\Delta S$  von 0,41 kcal/Mol bei Raumtemperatur bzw. von 0,65 kcal/Mol bei 200°C. Über die Größe des Faktors a) läßt sich nichts exaktes aussagen.

#### 1.7. Mechanismus der thermischen Isomerisierung von (1)

Die gegenseitige Umwandlung der Diastereomeren (1a) und (1b) tritt durch Drehung um jeweils eine Biphenylachse ein. Durch Rotation um die erste Achse wird das Racemat (RR bzw. SS) in die Mesoform (RS) überführt (und umgekehrt). Anschließend Konfigurationsumkehr an der zweiten Achse liefert das Antiomere (SS bzw. RR).

Die große konformative Stabilität von (1) dürfte auf einen energetisch hochliegenden Übergangszustand (die Protonen der  $\text{H}_2$ -Gruppen müssen sich paarweise aneinander vorbeibewegen) sowie einen energetisch tiefliegenden Grundzustand zurückzuführen sein ((1a) und (1b) sind weitgehend spannungsfrei). (Zu den Verhältnissen bei anderen konformativ weniger stabilen Biphenylderivaten mit ankondensiertem Ring in 2,2'-Stellung vgl. 19a)).

---

32) op. cit. 17), S.265.

33) op. cit. 17), S.32.

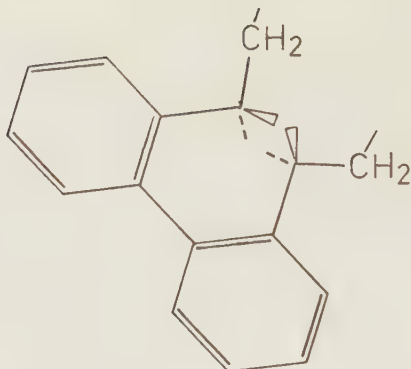


Abb. 15. Übergangszustand der Konfigurationsumkehr bei (1)

Eine Isomerisierung über ein Diradikal (109) durch homolytische Spaltung der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  Bindung, wie es bei der gegenseitigen Umwandlung der gespannten p-Cyclophane beobachtet wurde <sup>34)</sup> ( Abb. 16. ) kann ausgeschlossen werden, da die Energie für die Drehung um die Biphenylachse in (1) bestimmt geringer ist, als die zur Spaltung der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -Bindung benötigte.

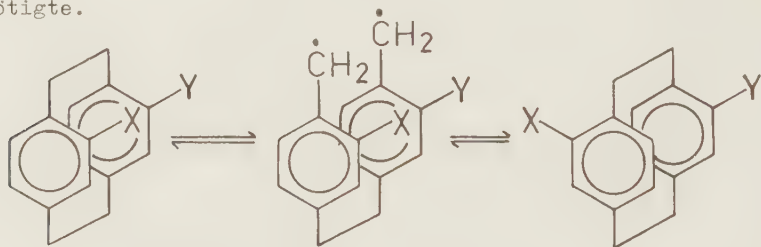
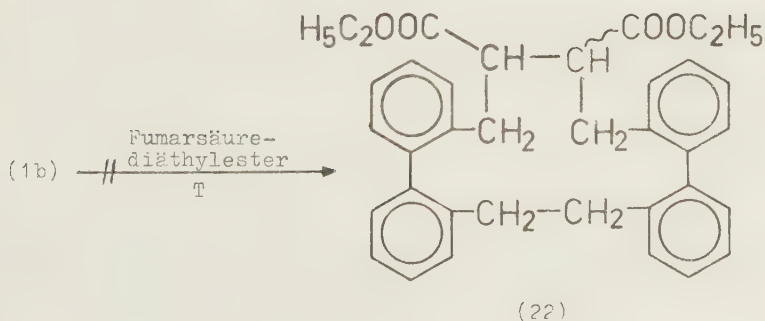
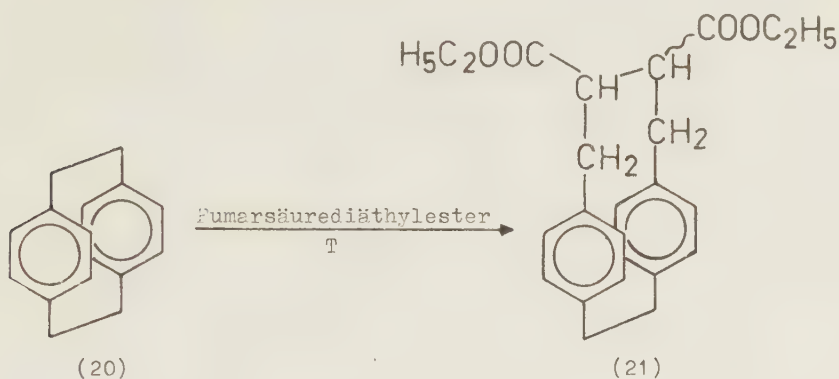


Abb. 16. Thermische Isomerisierung disubstituierter p-Cyclophane

34a) H. J. Reich und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3517 (1969).

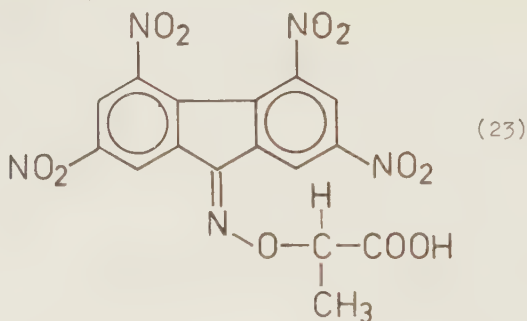
34b) D. J. Cram und J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 4, 204 (1970).

Zur Sicherheit wurde eine Probe der Mesoform (1b) in Fumarsäurediäthylester erhitzt, welcher sich im Falle der p-Cyclophane als Radikalfänger bewährt hat <sup>33a)</sup>. Es entstand wiederum ein Gemisch von (1a) und (1b), jedoch kein (21) entsprechendes Einschleppungsprodukt (22).



### 1.8. Versuche zur Racematspaltung von (1a)

Der Versuch, (1a) mit Hilfe von (-)-(2,4,5,7-Tetranitrofluoren-9-ylidenamino)-propionsäure (23) <sup>35)</sup> ( Newmans-Reagens ) zu spalten, war erfolglos, wahrscheinlich weil das Molekül aus sterischen und elektronischen Gründen ein zu geringer Elektronendonator-Partner für die  $\pi$ -Komplexbildung ist. ( Auch das chirale Tetradehydroderivat (3) konnte nicht getrennt werden <sup>9)</sup> ).



Durch Chromatographie an dem optisch aktiven Säulenmaterial Triacetylcellulose (mikrokristallin) <sup>36)</sup> konnte eine partielle Racematspaltung erreicht werden. Es wurden zwei Fraktionen mit den Drehwerten

$$[\alpha]_{365}^{25} = +77,6^{\circ} \text{ und } [\alpha]_{365}^{25} = -25,4^{\circ} \text{ aufgefangen}$$

Die Messung der Racemisierungsgeschwindigkeit von aktivem (1a) bei verschiedenen Temperaturen kann zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Umwandlung von (1a) nach (1b) dienen.

35) P. Block jr. und M. S. Newman, Org. Synth. Coll. Vol. V, 1031 (1973).

36) G. Hesse und R. Hagel, Liebigs Ann. Chem. 1976, 996.

Mit Hilfe der ORD-Kurve von (1a) sollte es weiterhin möglich sein, die absolute Konfiguration der Biphenyleinheiten zu ermitteln <sup>19b), 37)</sup> .

- 
- 37a) K. Mislow: " Einführung in die Stereochemie ", Verlag Chemie, Weinheim 1972, S.142 ff.
- 37b) K. Mislow, M. A. W. Glass, R. E. O'Brien, P. Rutkin, D. H. Steinberg, J. Weiss und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1455 (1962).

## 2. Bromierung der Diastereomeren von (1)

### 2.1.1. Bromierung des Racemats (1a) mit zwei Mol N-Brom-succinimid (NBS)

Bei der Umsetzung des Racemats (1a) mit zwei Mol NBS in Tetrachlorkohlenstoff erhält man in 90% Ausbeute ( Rohprodukt ) ein Gemisch zweier isomerer Dibromide (24) und (25) im Verhältnis von ca. 3:1 ( Bestimmung durch  $^1\text{H-NMR}$  ). Das Hauptprodukt (24) läßt sich durch Umfällen ( Benzol/Methanol rein erhalten ( farblose Kristalle, die ab  $193^\circ$  unter leichter Zersetzung schmelzen ). Beim Versuch, die Isomeren chromatographisch zu trennen (  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Kieselgel ) trat HBr-Abspaltung zu einem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}$  (26) ein ( siehe Seite 97 ).

### $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die Spektren von (24) und (25) zeigen gleiche Aufspaltungsmuster für die  $\text{CH}_2\text{-CHBr}$ -Gruppen (ABX-Typ), lediglich die chemischen Verschiebungen des Methin- und eines Methylen-Protons sind etwas verschieden. Dies läßt auf eine enge strukturelle Verwandtschaft zwischen den Bromierungsprodukten schließen.

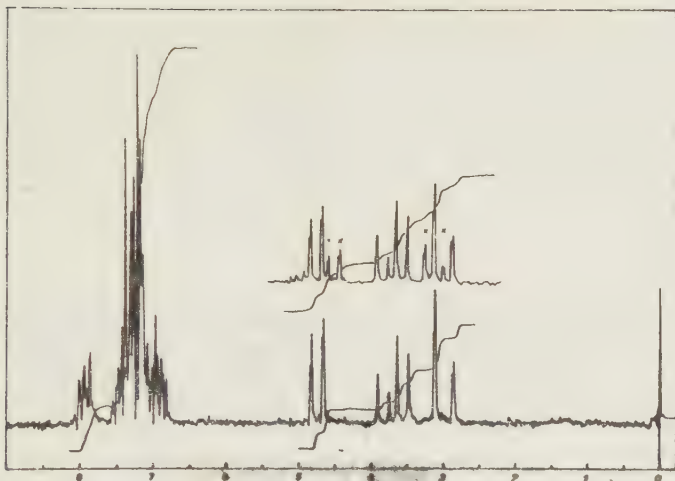


Abb. 17. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Hauptprodukts (24).  
Hochgesetzt: Aliphatenteil des Isomerengemischs  
(24) und (25). Die mit x gekennzeichneten Peaks ge-  
hören zum Nebenprodukt (25).  
Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , TMS als interner Standard

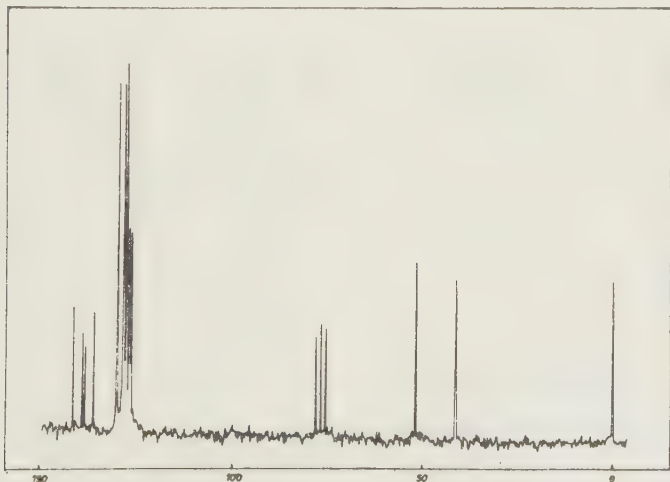


Abb. 18.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (24) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als in-  
ternem Standard

Zu Abb. 18.

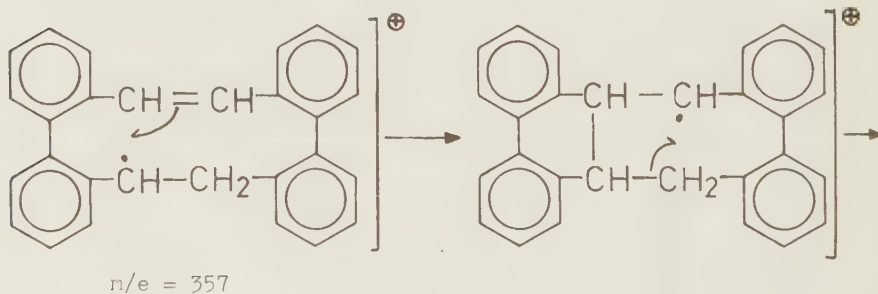
= 141,81; 139,21; 138,59; 136,30 (quartäre arom. C)  
 130,20; 128,65; 127,98 (alle doppelte Intensität) 127,09;  
 126,63 (tertiäre arom. C)  
 51,80 ( CHBr )  
 41,39 ( CH<sub>2</sub> )

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

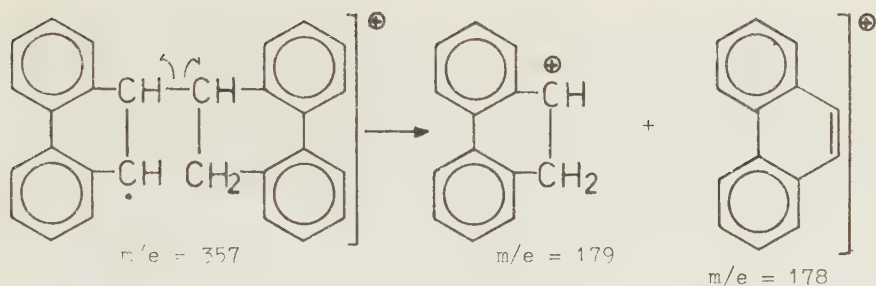
Die geringe Zahl der Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von (24) ( Abb. 18. ) deutet auf eine gewisse Symmetrie des Moleküls hin. Das gleiche gilt auch für (25), für das im Spektrum des Isomerengemischs neben den Resonanzen von (24) 14 Signale zu erkennen sind.

### Massenspektrum von (24)

M<sup>+</sup>=516 ist sehr schwach. Entsprechend der Tendenz von Bromverbindungen zur Abspaltung von Halogen-Radikalen <sup>38)</sup> entstehen die Ionen m/e = 437/439 (M<sup>+</sup>-Br<sup>•</sup>) und 357 ( (M-HBr)-Br<sup>•</sup> ). Der Zerfall des letzteren ergibt die intensitätsstärksten Bruchstücke m/e = 178 und 179 (Basispeak).



38) J. Seibl: "Massenspektrometrie", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1974, S. 165.



### Möglichkeiten der Isomerie bei den Dibromiden (24) und (25)

Für die Dibromide (24) und (25) sind, unter der Voraussetzung, daß die Konfiguration an den Biphenyleinheiten erhalten bleibt und die Brom-Substitution an beiden Äthanbrücken eintritt, folgende Strukturen möglich:

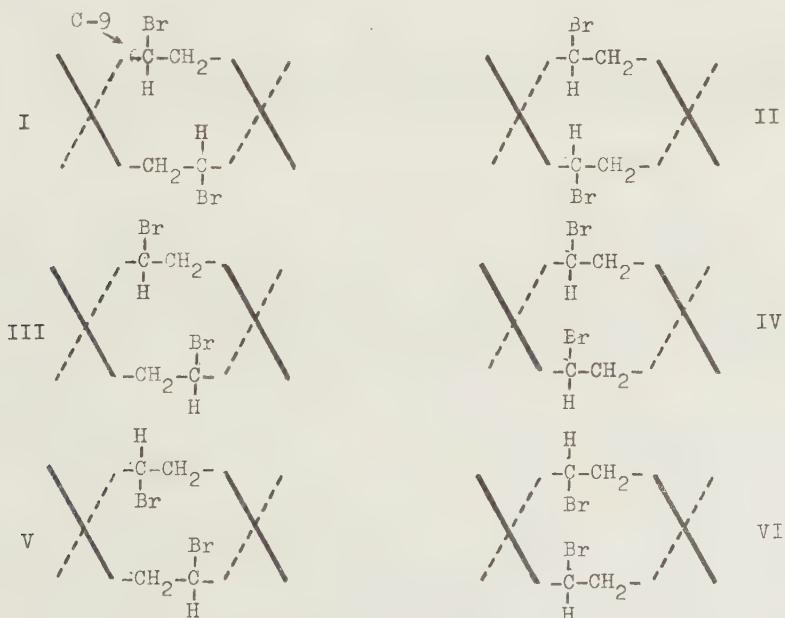


Abb. 19. Isomeriemöglichkeiten bei den Dibromderivaten des Racemats (1a)

Zu Abb. 19.

Die Biphenyleinheiten sind schematisch gezeichnet (siehe S. 18). Die  $\text{CH}_2\text{-CHBr}$ -Einheiten sind in die Papierebene projiziert und stellen keine Fischer-Projektionen dar. Es sind nur die Enantiomeren mit RR-Konfiguration der Biphenyleinheiten dargestellt.

Durch den Austausch von zwei Wasserstoffatomen an den Ethanbrücken gegen Brom entstehen zwei neue Chiralitätszentren. Durch Kombination mit der bereits vorhandenen Biphenylisomerie des Racemats (1a) (RR bzw. SS) resultieren neue Diastereomere. Zusätzlich ist Konstitutionsisomerie möglich (Substitution an C-9, C-19 oder an C-9, C-20).

| Konfiguration der |                     | Enantiomere<br>(in Abb.19.<br>nicht dargestellt) | Substitution an       |                       |
|-------------------|---------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Biphenyleinheiten | chiralen<br>C-Atome |                                                  | C-9, C-19<br>Struktur | C-9, C-20<br>Struktur |
| RR                | RR                  | SS SS                                            | I                     | II                    |
| RR                | RS                  | SS SR                                            | III                   | IV                    |
| RR                | SS                  | SS RR                                            | V                     | VI                    |

Tabelle 2. Diastereomere und Konstitutionsisomere der Dibromderivate des Racemats (1a)

Alle Isomeren I-VI sind chiral. I, II, V und VI besitzen eine zweizählige Drehachse, III und IV sind ohne Symmetrieelement. I und V bzw. II und VI sind Rotationsisomere. Durch Konfigurationsumkehr an beiden Biphenylteilen wird I (II) in das Spiegelbild des abgebildeten Enantiomeren von V (VI) überführt. Durch einmalige Konfigurationsumkehr werden Derivate der Mesosform (1a) erhalten (vgl. S. 45).

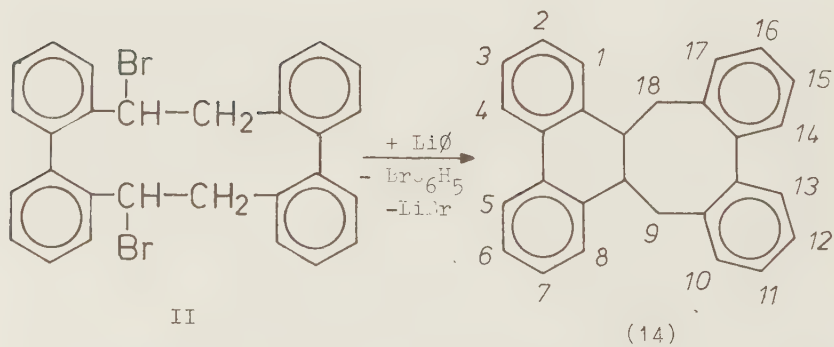
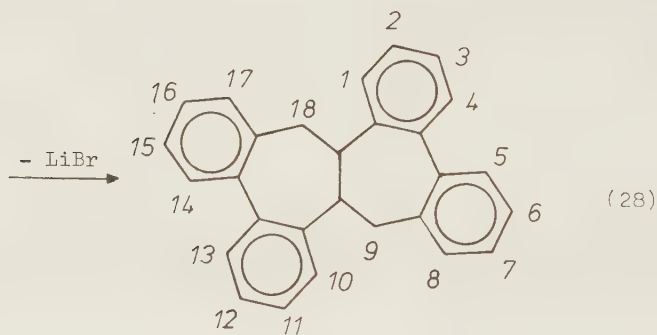
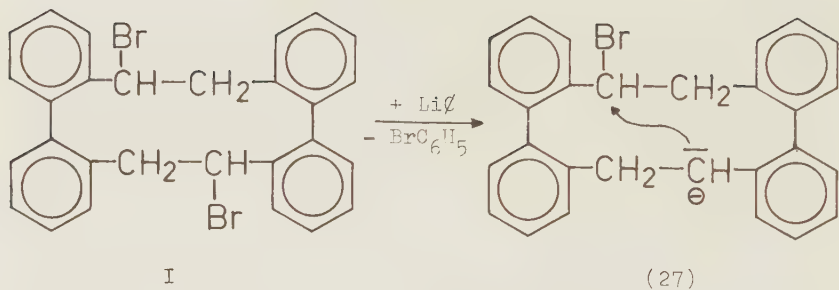
III und IV können auf Grund der NMR-Spektren als Strukturen für (24) und (25) ausgeschlossen werden. Auf Grund ihres unsymmetrischen Baus lassen sie zwei ABX-systeme für die aliphatischen Protonen erwarten, sowie, falls keine Überlagerungen auftreten, 28 Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Von den übrigen Strukturen sind aus sterischen Gründen I und II am wahrscheinlichsten ( bei V und VI müßten die Wasserstoffatome aus der durch die Benzolringe abgeschirmten inneren Sphäre des Moleküls (1a) substituiert worden sein (vgl. Abb. 1. ). Da wiederum in I die Bromatome etwas weiter voneinander entfernt sind als in II, kann angenommen werden, daß I als Hauptprodukt (25), II als Nebenprodukt (24) der Reaktion entsteht.

2.1.2. Umsetzung des Dibromids (24) mit Lithiumphenyl,  
Darstellung von cis-9,9a,18,18a-Tetrahydro-tetrabenzo-  
[a,c,g,i]heptalen

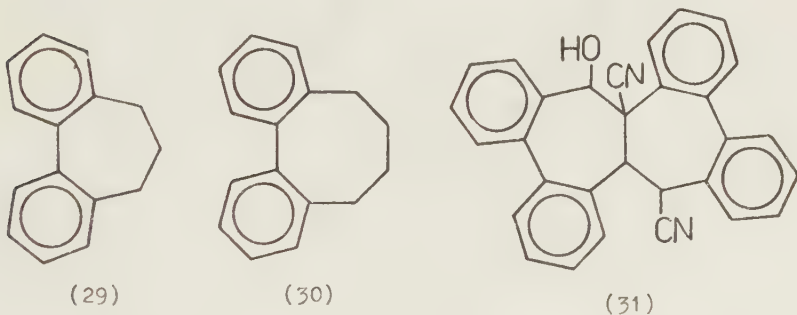
Da mit spektroskopischen Methoden eine Unterscheidung zwischen den Strukturen I und II nicht möglich ist, wurde versucht, die oben getroffene Zuordnung ( (24)=I, (25)=II ) auf chemischem Wege zu bestätigen. Hierzu wurde die Umsetzung der Dibromide mit Lithiumphenyl gewählt, wobei in einer Art intramolekularer Wurtz-Reaktion <sup>39)</sup> aus I der Kohlenwasserstoff (28), aus II die Verbindung (14) entstehen sollte.

---

39) U. Schöllkopf in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. 13/1, Thieme Verlag, Stuttgart 1970, S. 209, 214.



Zur Unterscheidung zwischen (14) und (28) ist am besten das UV-Spektrum geeignet. In (14) sind die Chromophore des Ribenzocyclooctadiens (30) und des 9,10-Dihydrophenanthrens (9) enthalten. (14) sollte also ein UV-Maximum bei etwa 265 nm besitzen. In (28) sollte dagegen wie beim Ribenzocyclohexadien (29) das Maximum bei ca. 250 nm liegen (siehe Tabelle 1. S. 10).



Bei der Reaktion entstand in 55-70% Ausbeute (Rohprodukt) ein farbloser Kohlenwasserstoff vom Molekulargewicht 358, der nach Umkristallisieren aus Benzol bei 224-225° schmilzt.

Das UV-Spektrum ( $\lambda_{\max}=247\text{nm}$ ,  $\epsilon=25000$ ; Abb. 28. S. 51) zeigt, daß das 9,9a,18,18a-Tetrahydro-tetrabenzo[a,c,g,i]heptalen (28) vorliegt. Von diesem Ringsystem ist bisher nur das substituierte Derivat (31) ( $\lambda_{\max}=250\text{nm}$ ) und dessen Acetat bekannt <sup>40)</sup>.

Betrachtet man die Stereochemie der Reaktion: Bildung eines Carbanions an C-9, Inversion desselben und nucleophile Ver-

---

40) E. D. Bergmann, I. Agrenat und M. A. Kraus, J. Org. Chem. 32, 600 (1967).

drängung des Bromids an C-10 unter Inversion, so ergibt sich für (28) eine cis-Verknüpfung der beiden Siebenringe. Die Konfiguration an den Binphenyleinheiten (RR bzw. SS) bleibt während der Reaktion erhalten. Das Molekül besitzt eine zweizählige Drehachse und ist chiral.

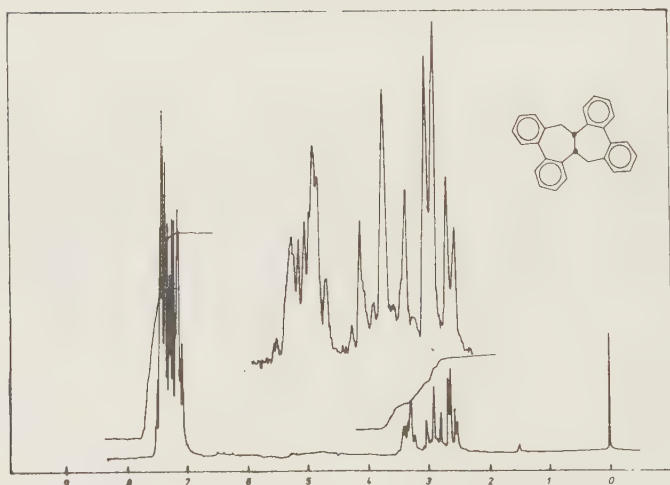
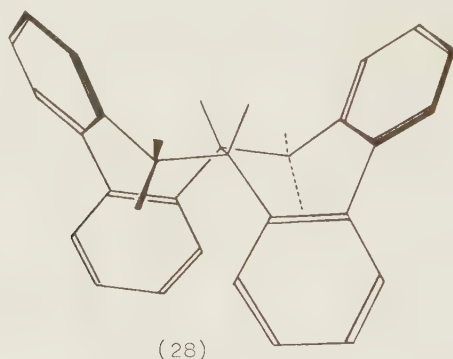


Abb. 20. 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (28) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum steht mit dem Strukturvorschlag im Einklang. Das Fehlen des für 9,10-Dihydrophenanthren-Derivate charakteristischen Multipletts bei  $\delta=7,8$  <sup>19b)</sup> läßt die Struktur (14) ausschließen. Infolge ihrer ähnliche chemischen Verschiebungen ergeben die aliphatischen Protonen ein kompliziertes Multiplett (ABC-Typ).

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

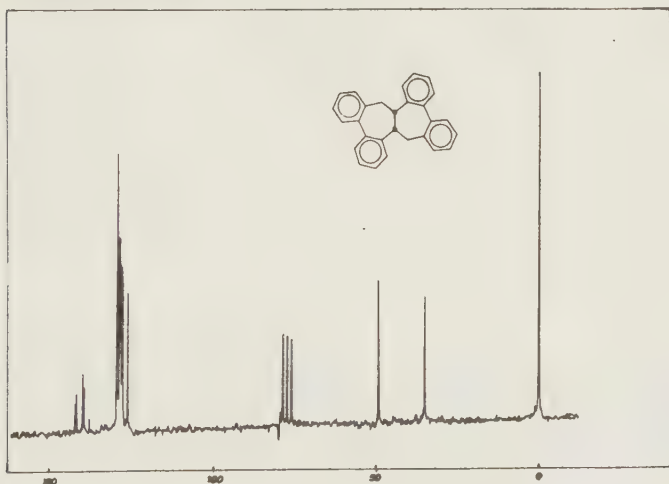
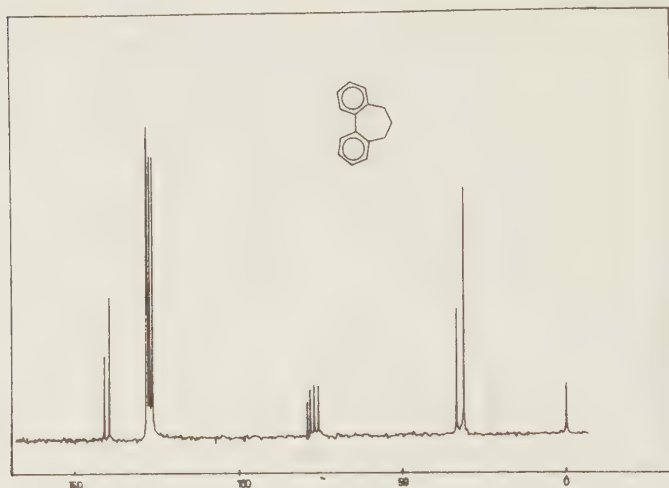


Abb. 21.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (28) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

$\delta = 140,98; 140,54; 138,75; 138,33$  (quartäre arom. C)  
 $128,41; 127,68; 127,36; 126,93; 126,73; 125,20$   
 (tertiäre arom.  
 $49,17$  ( $\text{sp}^3\text{-CH}$ )  
 $34,87$  ( $\text{CH}_2$ )

ie Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Biberzocycloheptadiens (20) ist erkennbar, besonders was die Lage der quartären C-Atome betrifft. Infolge der unsymmetrischen Substitution der 2,2'-Positionen des Biphenylsystems treten für die letzteren in (28) vier Signale auf. Das Fehlen der Besonderheiten des 9.10-Dihydrophenanthren-Systems (siehe S.17) schließen wiederum die Struktur (14) aus.

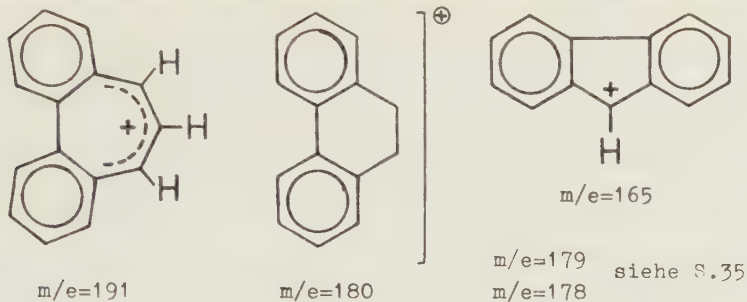


bb. 28.  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (30)  
in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

$\delta =$  140,98 ( C-11a, C-11b )  
139,50 ( C- 4a, C- 7a )  
128,31; 128,19; 127,36; 126,54 ( tertiäre arom. C )  
33,39 ( C-6 )  
31,31 ( C-5, C-7 )

### Massenspektrum

$M^+ = 358$  ist Basispeak. Weitere charakteristische Bruchstücke:

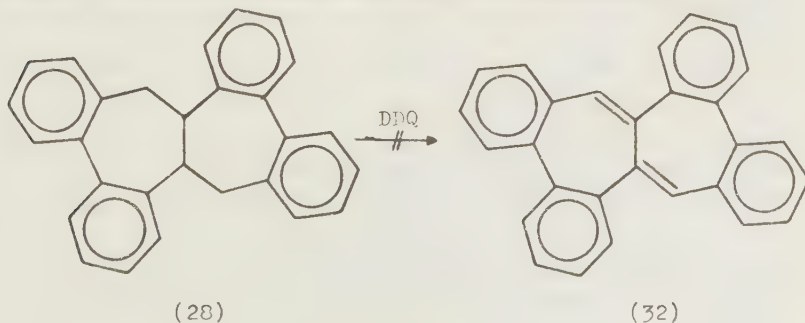


### IR-Spektrum

Banden bei 1480, 1450; 750: 1,2-disubstituierter Aromat.

### Versuch zur Dehydrierung von (28)

(28) ließ sich mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (DDQ) nicht zum Grundkörper (32) dehydrieren, der als benzokon-densiertes Derivat des  $14\pi$ -Elektronen-Systems Heptalen <sup>41,42</sup>) von theoretischem Interesse ist. Nach mehrstündigem Erhitzen in Benzol wurde die Ausgangssubstanz zurückgewonnen.



2.1.2.2. Umsetzung des Dibromids (25) mit Lithiumphenyl

Das bei der Bromierung des Racemats (1a) als Nebenprodukt entstehende Dibromid (25) ließ sich nicht rein erhalten. Im Rohprodukt der Umsetzung einer angereicherten Probe von (25) mit Lithiumphenyl ließ sich NMR-spektroskopisch neben geringen Mengen eines weiteren nicht identifizierten Kohlenwasserstoffs (olefinisches Proton bei  $\bar{\nu}=6,40$ ) der erwartete Kohlenwasserstoff (14) nachweisen. Da (14) auf andere Weise günstiger erhalten werden kann, wurde auf die Reindarstellung an dieser Stelle verzichtet. Synthese und Eigenschaften von (14) sind auf S.54 beschrieben.

- 
- 41) Übersichtsartikel: K. Hafner in M. Oki: "The Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds", Butterworths, London 1971, S.153.
- 42) Synthese und Eigenschaften von Heptalen:
- a) E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen und J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 777 (1974).
  - b) J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, J. Wassen und E. Vogel, Helv. Chim. Acta, 57, 2387 (1974).

### 2.2.1. Bromierung der Mesoform (1b) mit zwei Mol N-Brom-succinimid

Bei der Umsetzung des meso-Kohlenwasserstoffs (1b) mit zwei Mol NBS entstehen wiederum zwei isomere Dibromide (33) und (34) im Verhältnis 7,5:1 (Gesamtausbeute 85%). Infolge der Schwerlöslichkeit des in geringerer Menge entstehenden (34) war eine Trennung ohne Schwierigkeiten möglich.

#### Möglichkeiten der Isomerie

Durch die Einführung je eines Bromatoms in die beiden Äthanbrücken der Mesoform (1b) können ( wie schon beim Racemat (1a), vgl. S.35 ) neue Diastereomere und Konstitutionsisomere entstehen.

| Subst. an | Konfiguration der  |                  | Enantiomere |     | Symmetrie             | Struktur |
|-----------|--------------------|------------------|-------------|-----|-----------------------|----------|
|           | Biphenyl-einheiten | chiralen C-Atome |             |     |                       |          |
| C-9, C-19 | R S                | S R              | S R         | R S | C <sub>1</sub> (meso) | VII      |
|           | R S                | R R              | S R         | S S | C <sub>1</sub>        | VIII     |
|           | R S                | R S              | S R         | S R | C <sub>1</sub> (meso) | IX       |
| C-9, C-20 | R S                | P R              | S R         | S S | C <sub>2</sub>        | X        |
|           | R S                | R S              | S R         | R R | C <sub>1</sub>        | XI       |
|           | R S                | S S              | S R         | R R | C <sub>2</sub>        | XII      |

Tabelle 3. Diastereomere und Konstitutionsisomere der Dibromderivate der Mesoform (1b)

X und XII besitzen nur in der Konformation B (S. 14) die Sym. C<sub>2</sub>. In der Konformation C ist kein Symmetrieelement vorhanden.

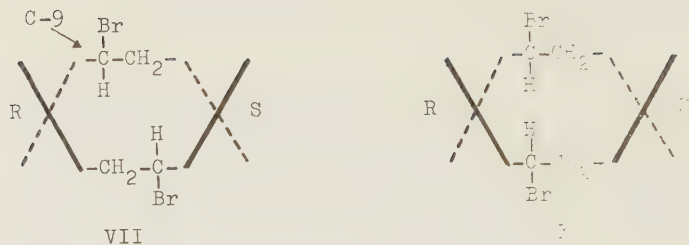


Abb. 23. Isomere VII und X der Dibromderivate der Mesoform (1b). Bei X ist nur das Enantiomere mit R,S-Konfiguration der Biphenyleinheiten abgebildet. Weitere Erläuterungen siehe Abb. 21.

Sterische Gründe machen es wahrscheinlich, daß ( wie beim Racemat (1a), vgl. S.37 ) auch hier die Brom-Substitution an der Außenseite des Moleküls stattgefunden hat und die oben abgebildeten Isomeren VII und X entstanden sind. Da X chiral, VII achiral ist, wurde, um (33) und (34) im einzelnen zuordnen zu können, das relativ gut lösliche Hauptprodukt (33) an Triacetylcellulose chromatographiert. Es wurden zwei aktive Fraktionen mit den Drehwerten  $[\alpha]_{436}^{20} = -58^{\circ}$  und  $[\alpha]_{436}^{20} = +11,5^{\circ}$  aufgefangen, d.h. (33) kommt die Struktur X zu, beim Nebenprodukt (34) handelt es sich um das Konstitutionsisomere VII.

Anders als beim Racemat entsteht also bei der Mesoform das an C-9, C-20 substituierte Isomere im Überschuß. VII und X können auf Grund ihrer unterschiedlichen Symmetrie nicht so einfach wie I und II miteinander verglichen werden. Wenn auch die konformativen Wechselwirkungen bei VII günstiger erscheinen ( beide Brom-Atome stehen anti zum Benzolring, während in X eine anti- und eine windschiefe Anordnung vorhanden ist ) so wirkt sich wiederum die Mischungsentropie

$\Delta S = -\ln 2$ , die bei racemischen Reaktionsprodukten berücksichtigt werden muß <sup>33)</sup>, zugunsten von X aus ( vgl. S. 26 ). Der Gewinn an freier Enthalpie  $\Delta G = T\Delta S$  gegenüber dem achiralen VII beträgt bei der Reaktionstemperatur von 80°C 0,49 kcal/Mol.

### Stereochemie der Bromierung

Bei der Bromierung der Mesoform (1b) muß beachtet werden, daß in der gestaffelten Konformation C ( Abb. 1. S.7 ) alle vier H-Atome der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Gruppen verschiedene Umgebung besitzen. Nur die Homolyse von  $\text{H}_a$  oder  $\text{H}_b$  führt aber ohne große Änderung der Konformation zu einem ebenen Radikal, das sich über den benachbarten Benzolring stabilisieren kann. Die anschließende Bromierung muß wieder von der leichter zugänglichen Außenseite des Moleküls erfolgen und ergibt das Monobromid (35). Der entsprechende Vorgang an der anderen Äthanbrücke führt zu VII. Damit X nach einem analogen Mechanismus entstehen kann, muß nach der Erstbromierung ein Umlappen des Moleküls in die ( hier nicht mehr äquivalente ) Konformation C' erfolgen ( Abb. 24. ).

### Eigenschaften

#### a) Dibromid (33)

Das Hauptprodukt (33) bildet farblose Kristalle, die ab 259° unter starker Zersetzung schmelzen.

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

Die Integration der Signale ergibt das erwartete Verhältnis von 14 aromatischen zu 8 aliphatischen Protonen.

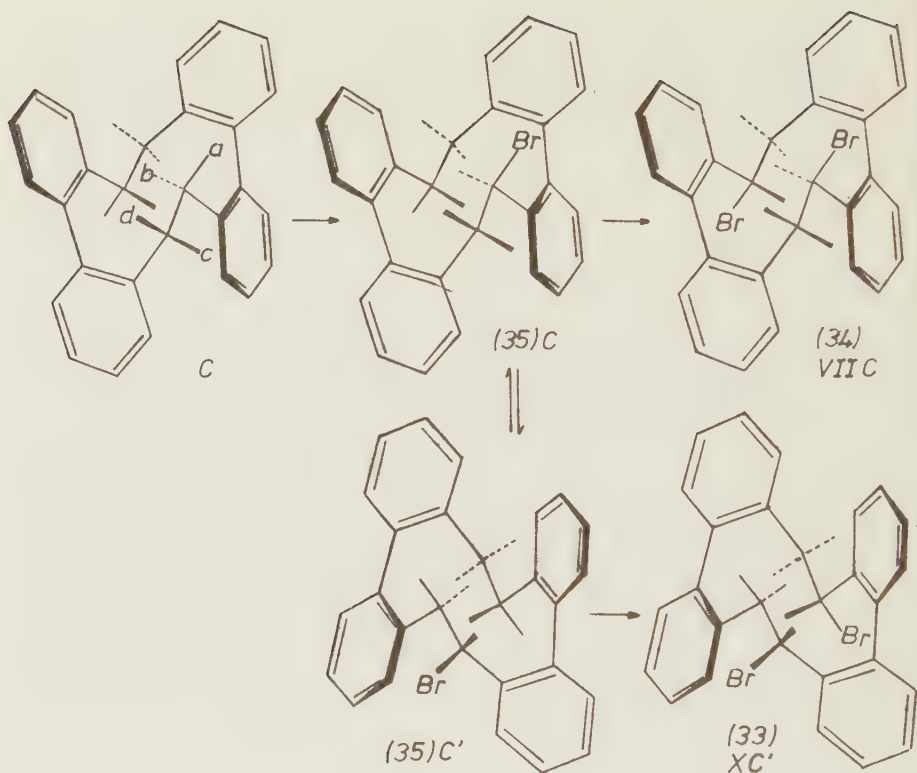


Abb. 24. Stereochemie der Bromierung der Mesoform (1b)

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

Das Auftreten von 14 Signalen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt, daß (33), wie der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff (1b) schnell zwischen den äquivalenten Konformationen XC und XC' hin- und herschwingt, wobei als Mittelwert das Spektrum des höhersymmetrischen Übergangszustandes XB resultiert. In XC bzw. XC' sind alle 28, in XB (Symmetrie  $\text{C}_2$ ) die Hälfte der C-Atome nicht äquivalent (vgl. Abb. 9. und Abb. 24.).

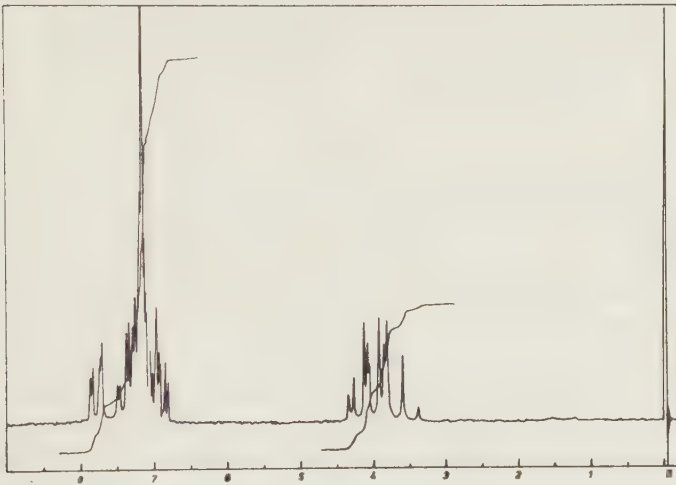


Abb. 25. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (33) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

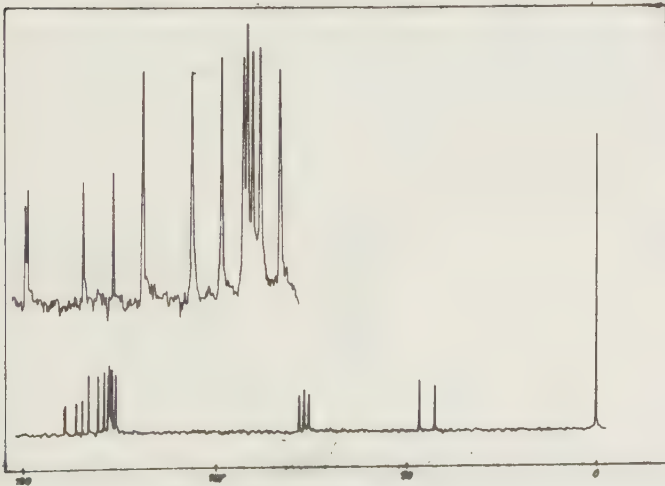


Abb. 26.  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (33) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

Zu Abb. 26.

= 139,66; 139,54; 136,66; 135,09 ( quartäre arom. C )  
133,54; 130,96; 129,44; 128,29; 128,12; 127,83; 127,44;  
126,35 ( tertiäre arom. C )  
46,56 ( CHBr )  
42,44 ( CH<sub>2</sub> )

### Massenspektrum

M<sup>+</sup> bei 516; die Bruchstücke und ihre relativen Intensitäten sind die gleichen wie bei (24).

### IR-Spektrum

1480, 1450; 760: 1,2-disubstituierter Aromat

### b) Dibromid (34)

Die Verbindung bildet farblose Kristalle, die ab 243° unter starker Zersetzung schmelzen. Auf Grund der geringen Löslichkeit konnten keine NMR-Spektren erhalten werden. Das Massenspektrum zeigt keinen charakteristischen Unterschied zu dem der anderen Dibromide (24) und (33).

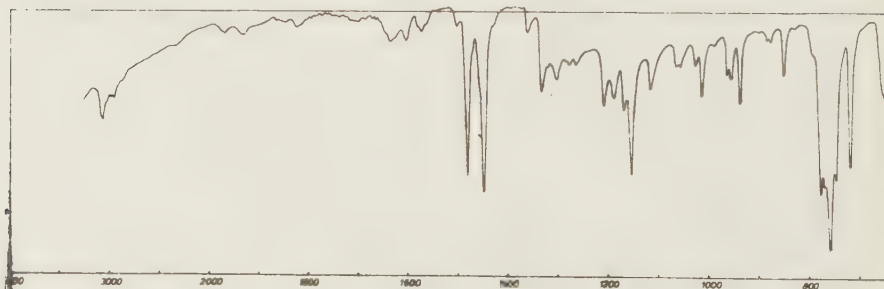


Abb. 27. IR-Spektrum von (34) (KBr)

## 2.2.2. Umsetzung der Dibromide (33) und (34) mit Lithiumphenyl

### 2.2.2.1. Umsetzung von Dibromid (34) mit Lithiumphenyl Darstellung von trans-9,9a,18,18a-Tetrahydro- tetrabenzo[a,c,g,i]heptalen

Bei der Reaktion einer Suspension des meso-Dibromids (34) ( Struktur VII, Abb. 23. ) in Benzol mit Lithiumphenyl entsteht in 80% Ausbeute ( Rohprodukt ) ein farbloser Kohlenwasserstoff ( MG 358 ), der nach Umkristallisieren aus Toluol bei 333-334° schmilzt. Das UV-Maximum bei 249nm ( $\epsilon = 18600$  ) sowie stereochemische Überlegungen ( vgl. S.39 ) legen nahe, daß in diesem Falle das trans-verknüpfte 9,9a,18,18a-Tetrahydro-tetrabenzo[a,c,g,i]heptalen (36) entstanden ist. Die Konfiguration der Biphenyleinheiten (RS) hat sich bei der Reaktion wiederum nicht geändert. Das Molekül besitzt wie die Ausgangsverbindung ein Symmetriezentrum und ist achiral.

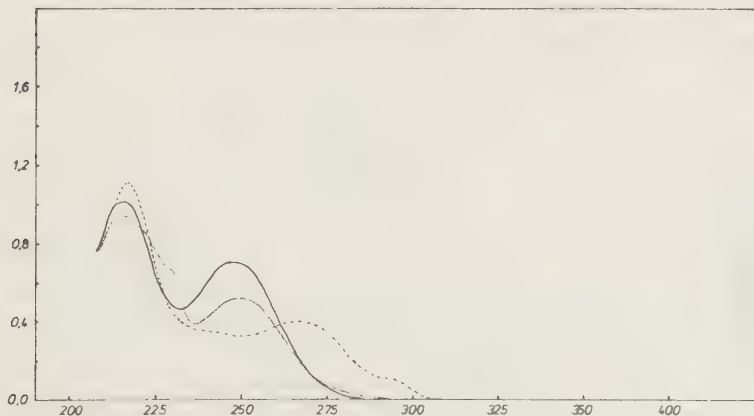
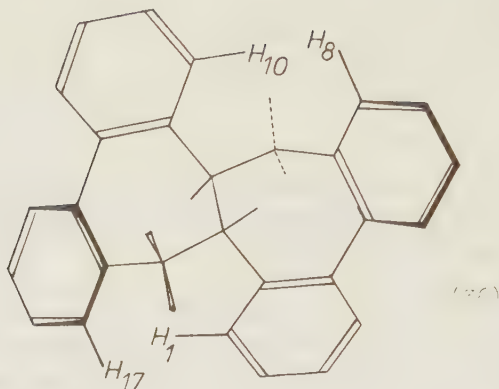


Abb. 28. UV-Spektren von (28), (36) und (14) in Cyclohexan  
— = (28); ..... = (36); ---- = (14)



### $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

Die Integration ergibt das geforderte Verhältnis von 16:6 für die aromatischen und aliphatischen Protonen. Die jeweils zwei Protonen entsprechenden Multipletts im aromatischen Bereich bei tieferem Feld gehören zu  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_{10}$  bzw.  $\text{H}_8$ ,  $\text{H}_{17}$ . Durch van der Waals-Wechselwirkung<sup>21)</sup> und den Ringstromeffekt des gegenüberliegenden Benzolrings tritt Entschirmung ein.

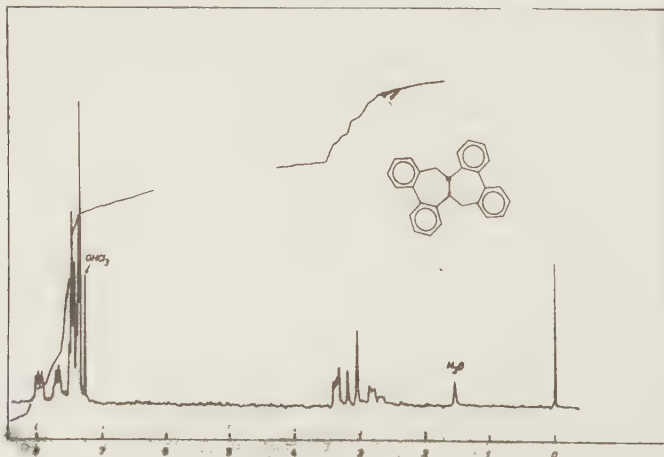


Abb. 29. 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (36) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

Alle 14 nicht äquivalenten C-Atome sind erkennbar. Die Struktur (14) mit einer 9,10-Dihydrophenanthren-Einheit kann auf Grund des Spektrums ausgeschlossen werden (vgl. S. 16, 55).

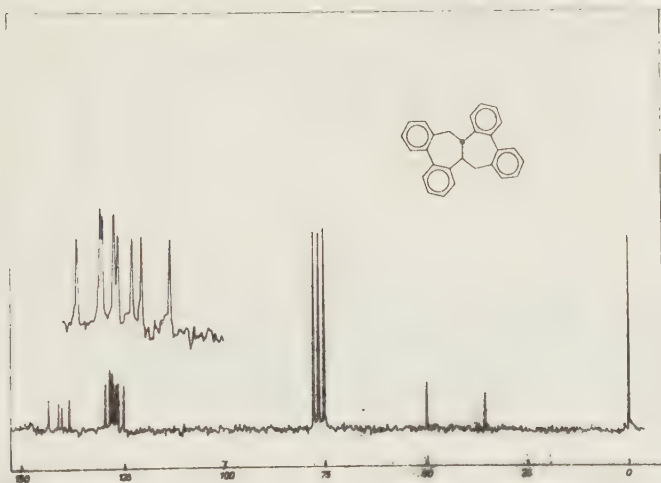


Abb. 30.  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (36) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

$\delta = 143,56; 141,07; 140,22; 138,47$  ( quartäre arom. C )  
 $129,58; 128,43; 128,32; 127,77; 127,58; 126,88;$   
 $126,43; 125,01$  ( tertiäre arom. C )  
 $50,17$  (  $\text{sp}^3\text{-CH}$  )  
 $35,72$  (  $\text{CH}_2$  )

### Massenspektrum

$M^+ = 358$  ist Basispeak. Es ist kein charakteristischer Unterschied zum cis-Isomeren (28) vorhanden ( vgl. S. 43 ).

### IR-Spektrum

1490, 1450; 760, 750: 1,2-disubstituierter Aromat.

### Versuch zur Dehydrierung von (36)

Auch (36) ließ sich mit DDQ nicht zum Tetrabenzo[a,c,g,i]-heptalen (32) dehydrieren ( vgl. S.43 ).

### 2.2.2.2. Umsetzung von Dibromid (33) mit Lithiumphenyl, Darstellung von trans-8b,9,18,18a-Tetrahydro- dibenzo[a,c]phenanthro[9,10-f]cycloocten

Zur Überprüfung der Struktur X für (33) wurde das Bromid mit Lithiumphenyl umgesetzt. Der in 45% Ausbeute ( nach Umkristallisieren aus Benzol ) isolierte Kohlenwasserstoff ( MG 358, Fp. 280-281° ) hat ein langwelliges UV-Maximum bei 265nm (  $\epsilon$  =14300 ) ( Abb. 28. ) und besitzt also die erwartete Struktur (14) ( siehe S.37,38 ).

### NMR-Spektren

Der 9,10-Dihydrophenanthrenteil des Moleküls ist sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( Multiplett von zwei aromatischen Protonen bei  $\tau$  = 7,72-7,82, hervorgerufen durch sterische Kompression zwischen  $\text{H}_{13}$  und  $\text{H}_{14}$ , vgl. 19b ) als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erkennen ( quartäres aromatisches C-Atom bei deutlich höherem Feld, tertiäres aromatisches C-Atom bei relativ hohem Feld; vgl. S.16,17 ).



Abb. 30. 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (14) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

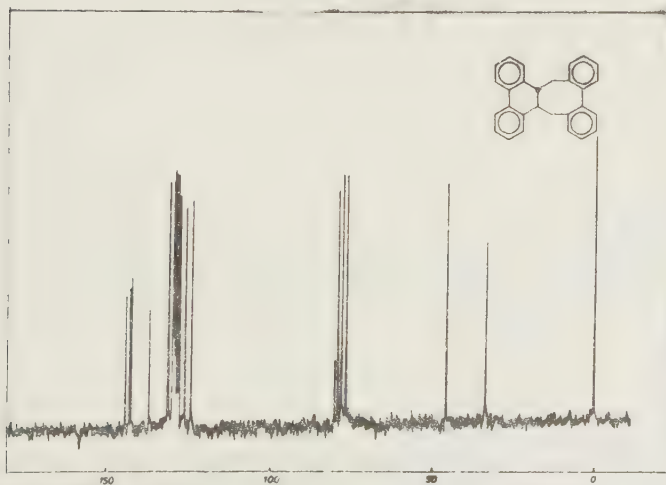


Abb. 31.  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (14) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

Zu Abb. 31.

$\delta$  = 142,24; 141,08; 140,59 ( quartäre arom. C )  
 135,18 ( C-4<sub>a</sub>, C-4<sub>b</sub> )  
 129,47; 128,07; 127,80; 127,46; 126,81; 126,27; 124,42  
 ( tertiäre arom. C )  
 122,56 ( C-4, C-5 )  
 45,09 ( sp<sup>3</sup>-CH )  
 33,13 ( CH<sub>2</sub> )

Die 14 Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, sowie das relativ einfache Spektrum der aliphatischen Protonen im <sup>1</sup>H-NMR, läßt den Schluß zu, daß das Molekül nicht völlig unsymmetrisch ist. Eine spannungsfreie Anordnung (14a) mit C<sub>2</sub>-Symmetrie ergibt sich nur bei trans-Verknüpfung an der 9,10-Dihydro-phenanthreneinheit. Daneben kann eine weitere trans-Form (14b) konstruiert werden, die aber als Dreiding-Modell relativ gespannt ist. Das cis-verknüpfte Molekül (14c) besitzt kein Symmetrieelement. Die Tatsache, daß (14) auch aus dem Dibromid (25) und Lithiumphenyl entsteht (S. 44) läßt vermuten, daß die Umsetzungen nicht stereospezifisch verlaufen, sondern jeweils das stabilste Isomere (14a) gebildet wird.

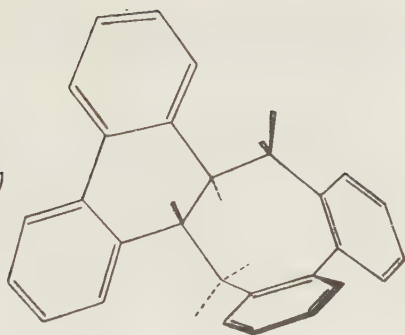
### Massenspektrum

M<sup>+</sup>=358 ist Basispeak. Es treten die gleichen Bruchstücke wie bei den Konstitutionsisomeren (28) und (36) auf.

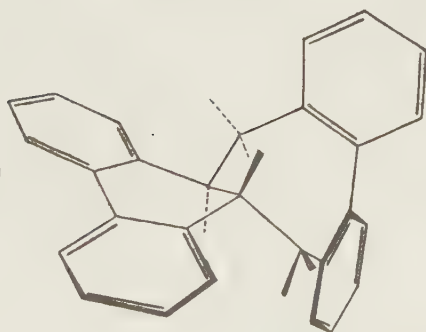
### IR-Spektrum

1490, 1450; 750: 1,2-disubstituierter Aromat.

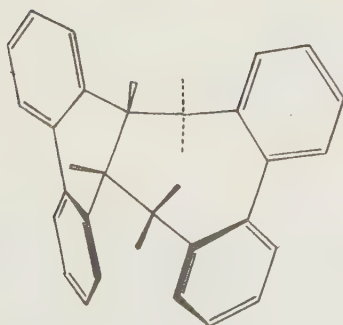
(14a)



(14b)

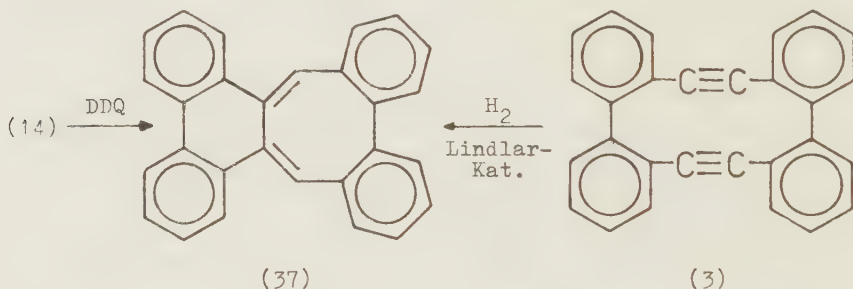


(14c)



2.2.2.3. Dehydrierung von (14), Darstellung von Dibenzo[a,c]-phenanthro[9,10-f]cycloocten

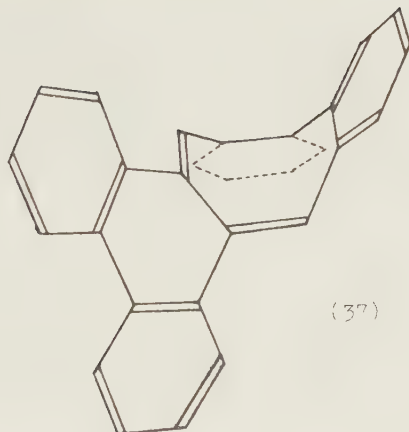
Durch Erhitzen mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (DDQ) in Benzol ließ sich (14) zum Dibenzo[a,c]phenanthro[9,10-f]-cycloocten (37) dehydrieren ( farblose Kristalle, Fp. 276-280° \*), Ausbeute 80% ). Diese Verbindung entsteht in geringer Ausbeute (10%) auch bei der katalytischen Hydrierung des Diacetyls (3) mit einem Lindlar-Katalysator <sup>9)</sup>.



Da von dieser Verbindung nur die Daten des UV-Spektrums veröffentlicht wurden und der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt tiefer liegt (265-266°), werden die Eigenschaften der Verbindung hier noch einmal diskutiert.

Molekülmodelle lassen einen nicht ebenen Bau des Moleküls vermuten. Die spektroskopischen Daten und die chemischen Eigenschaften von (37) bestätigen dies.

\*) Trotz mehrmaligen Umkristallisierens enthielt die Substanz noch geringe Mengen Ausgangsverbindung. Der wahre Schmelzpunkt kann folglich noch wenige Grad höher liegen.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

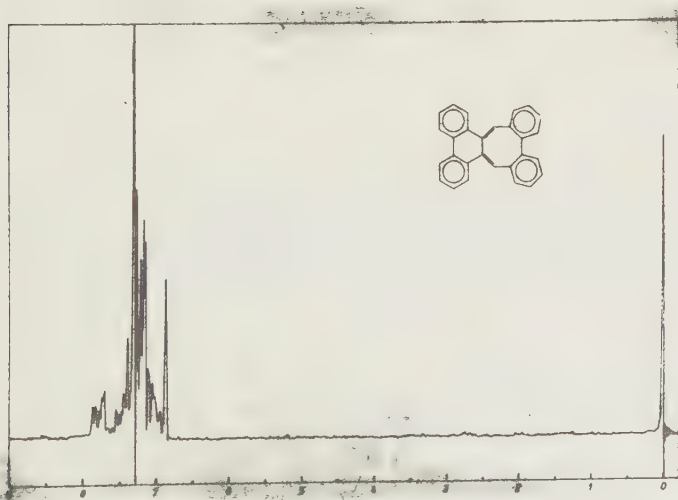


Abb. 33. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (37) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

Neben dem Singulett für die zwei olefinischen Protonen bei  $\delta=6,90$  zeigt das Spektrum zwei Signalgruppen für die aromatischen Protonen. Das Multiplett bei tieferem Feld für  $H_4, H_5$  ( $\delta=7,7-7,9$ ) entspricht in seiner Lage den  $H_4-, H_5$ -Ringprotonen im 9,10-Dihydrophenanthren (9) <sup>19b)</sup> und deutet auf eine ähnliche Verdrillung zwischen den Benzolringen in (37) hin.

### UV-Spektrum

Das UV-Spektrum gleicht dem des cis-Stilbens <sup>43)</sup> ( $\lambda_{\max} = 221\text{nm}, 277\text{nm}$ ) und spiegelt damit den nicht ebenen Bau des Moleküls wieder.

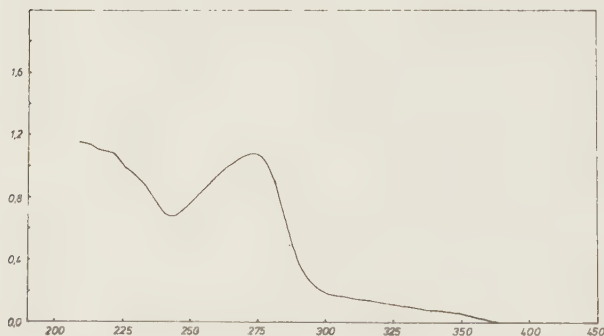


Abb. 34. UV-Spektrum von (37), Lösungsmittel n-Heptan  
 $\lambda_{\max} = 274 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 38200$ )

### Massenspektrum

$M^+=354$  ist Basispeak. Daneben sind die Ionen  $M-nH$  ( $n=1-6$ ),  $M-CH_3$ ,  $M-C_2H_4$ , die doppelt geladenen Ionen dieser Fragmente und  $M^{++}=177$  zu erkennen.

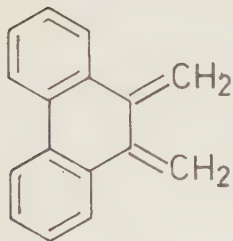
---

43) DMS, UV-Atlas organischer Verbindungen, Bd. II, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

### IR-Spektrum

1490, 1450, 1440; 750, 730 1,2-disubstituierter Aromat.

### Chemische Eigenschaften



(38)

Interessant ist der Vergleich mit dem 9,10-Dimethylen-9,10-dihydrophenanthren (38) <sup>44)</sup>. Letzteres hat die Eigenschaften eines o-Chinodimethans <sup>45)</sup> und ist bei Raumtemperatur nur in Lösung kurze Zeit beständig. Mit Dienophilen reagiert es sofort zu Diels-Alder-Addukten. (37) ist dagegen völlig stabil. Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester oder Tetracyanoäthylen tritt keine Reaktion ein. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Verbindungen

ist auf die starke gegenseitige Verdrillung der Doppelbindungen in (37) zurückzuführen ( etwa 45° nach Dreidingmodellen ), wodurch die Wechselwirkung zwischen den Olefin- $\pi$ -Elektronen stark eingeschränkt ist.

Auch Cyclooctatetraen (39), bei dem der Achtring wie in (37) Wannenform besitzt, geht Diels-Alder-Reaktionen nur aus der valenzisomeren Form (40) heraus ein <sup>46)</sup>. Bei (37) ist die entsprechende Isomerisierung nicht möglich, da hierzu das aromatische System eines der ankondensierten Benzolringe aufgelöst werden müßte.

---

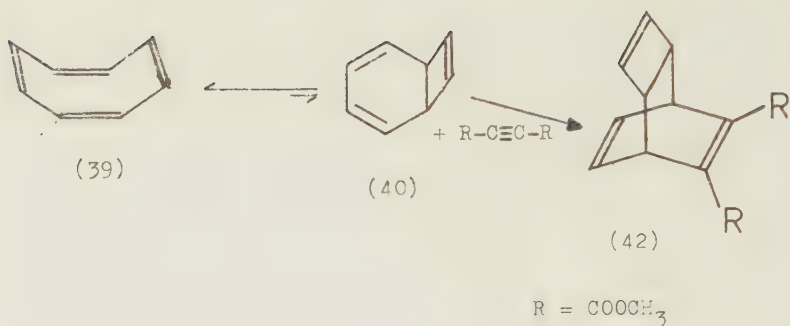
44) J. P. Anhalt, E. W. Friend Jr. und E. H. White, J. Org. Chem. 37, 1015 (1972).

45a) C. R. Flynn und J. Michl, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3280 (1974).

45b) G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff und M. Finke, Liebigs Ann. Chem. 693, 44 (1966).

46) vgl. a) G. Schröder: " Cyclooctatetraen ", Verlag Chemie, Weinheim 1965, S.48.

b) L. A. Paquette, Tetrahedron 31, 2855 (1975).



### 3. Überführung der Bromide in Acetate und Alkohole

#### 3.1. Darstellung der Acetate

Die Bromide (24), (33), (34) und das Gemisch aus (24) und (25) lassen sich durch Erhitzen mit Silberacetat in Eisessig in Acetate überführen. Obwohl die Reaktionen unter  $S_N1$ -Bedingungen ablaufen, entsteht aus jedem Bromid nur eines von drei möglichen diastereomeren Acetaten.

##### 3.1.1. transoide Dibromide

- a) (24) ergibt in 65% Ausbeute ein farbloses Acetat (42) das bei  $233-235^{\circ}$  schmilzt.

- b) Das NMR-Spektrum des bei der Umsetzung des Isomerengemischs (24)/(25) entstehenden Rohprodukts zeigt neben den Signalen von (42) die eines weiteren Acetats (43). Letzteres wurde nur spektroskopisch nachgewiesen. Es konnte jedoch nach einer anderen Methode ( S. 77) rein dargestellt werden.

Eigenschaften: farblose Kristalle,  $F_p=224-225^{\circ}$

### $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

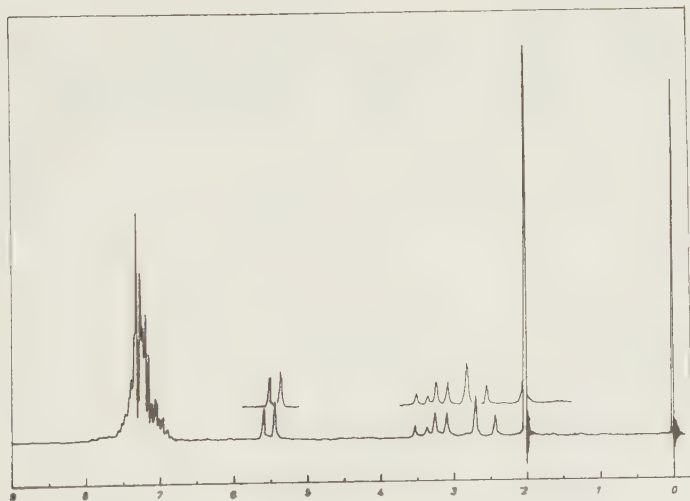


Abb. 35. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (42); hochgesetzt:  
Aliphatenteil von (43).

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ , TMS als interner Standard

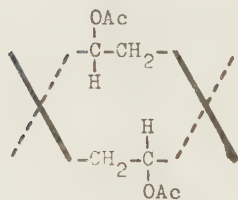
Beide Verbindungen zeigen jeweils ein ABX-Spektrum für die  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OAc})$ -Protonen. Wie schon bei den Bromiden (24) und (25) ist das Aufspaltungsmuster gleich, nur die chemischen Verschiebungen der Methin- und eines der  $\text{CH}_2$ -Protonen sind etwas verschieden. Die Methylprotonen erscheinen jeweils bei  $\delta=2,05$ .

Die Massenspektren von (42) und (43) sind gleich, da im ersten Fragmentierungsschritt die Abspaltung von Essigsäure eintritt.  $M^+=476$  ist sehr schwach.

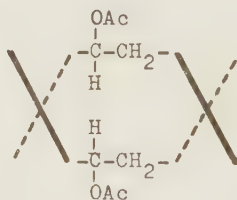
Weitere Peaks:  $m/e=416$  :  $M^+-CH_3COOH$   
 $m/e=356$  :  $M^+-2CH_3COOH$   
 $m/e=178, 179$  gleiche Intensität, Basispeaks

Auch die IR-Spektren sind gleich:  $\nu_{C=O} = 1745$ ;  $\nu_{C-O} = 1230, 1020$   
 750 : 1,2-disubstituierter Aromat

Die Stereochemie der Reaktion ( siehe Kap. 3.1.2. ) ergibt, daß die Substitution unter Konfigurationserhalt an C-9, C-19 bzw. C-9, C-20 verläuft. Den Acetaten kommen also folgende Strukturen zu:



(42)



(43)

### 3.1.2. cisoidale Dibromide

- a) Das Dibromid (33) ergibt ein Acetat (44), das bei  $212-213^\circ$  unter Zersetzung schmilzt. (farblose Kristalle, Ausbeute 85% Rohprodukt)

- b) Das aus dem meso-Dibromid (34) entstehende Acetat (45) schmilzt bei 308-309° unter starker Zersetzung ( Ausbeute 60% ).

Der stereochemische Ablauf dieser Substitutionsreaktionen läßt sich am besten am Beispiel von (34) zeigen:

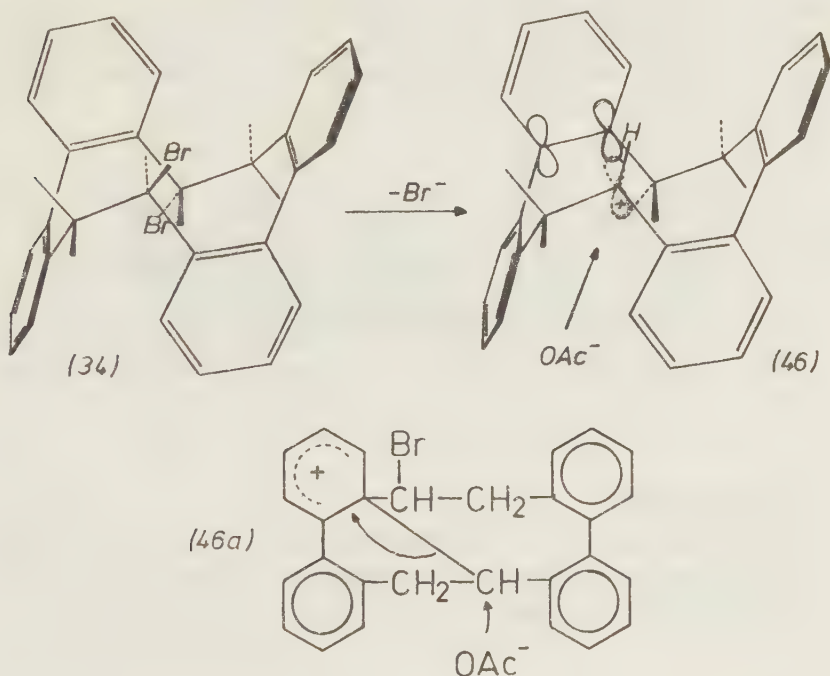


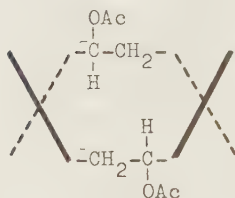
Abb. 36. Stereochemie der  $S_N1$ -Reaktion am Dibromid (34)

Durch Abdissoziation von  $Br^-$  entsteht ein Carbeniumion (46), das coplanar mit dem benachbarten Benzolring ist ( Mesomeriestabilisierung ). Der Angriff des Nucleophils von der Rückseite ist sterisch behindert, der Angriff von der Vorderseite (Pfeilrichtung) ergibt Retention.

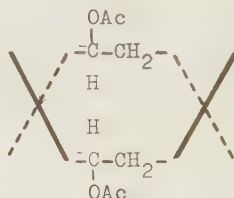
Auch die zusätzliche Nachbargruppenbeteiligung eines Benzolrings kann in Erwägung gezogen werden. Die Voraussetzungen hierzu sind günstig, da das leere Orbital an C-9 und das besetzte  $p_z$ -Orbital an C-18a genau aufeinander zugerichtet sind. Der Angriff des Acetat-Ions auf das Phenoniumion (46a) muß wiederum von der Vorderseite erfolgen (47, 47a).

Der Austausch des zweiten Bromids erfolgt analog.

Für die Substitutionsreaktionen von (24), (25) und (33) lassen sich ähnliche Überlegungen anstellen. Die cisoiden Acetate (44) und (45) besitzen also folgende Strukturen:



(45)



(44)

### $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Beide Isomere geben ein ABX-Spektrum für die Brücken-Protonen mit gleichen Aufspaltungsmustern und etwas verschiedenen chemischen Verschiebungen.

47) vgl. auch die ebenfalls unter Retention verlaufenden  $S_N1$ -Reaktionen an den  $sp^3$ -C-Atomen von p-Cyclophanderivaten:

a) R. E. Singler, R. C. Helgeson und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7625 (1970).

b) R. E. Singler und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4443 (1971).

47a) Übersichtsartikel über Phenoniumionen:

G. J. Lancelot, D. J. Cram und P. von R. Schleyer in: "Carbonium Ions", Hrsg. G. A. Olah und P. von R. Schleyer, vol. III, Wiley Interscience, New York 1972, S. 1347.

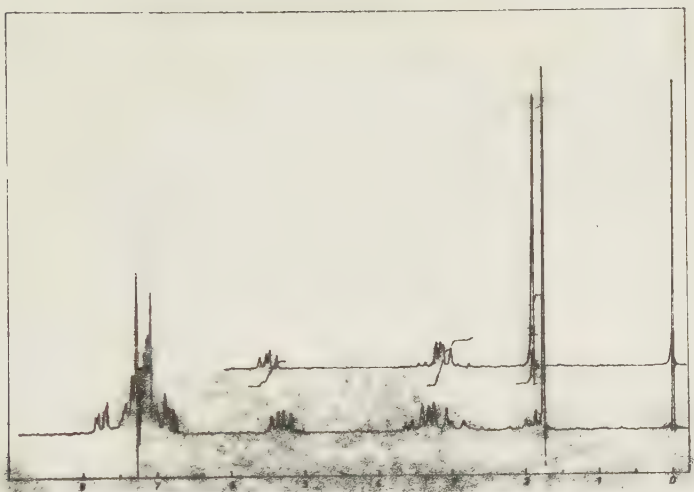


Abb. 37. 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (44); hochgesetzt:  
Aliphatenteil von (45)  
Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, TMS als interner Standard

### Massenspektren

Bei (44) und (45) tritt  $M^+ = 476$  nicht auf. Das Ion mit dem höchsten  $m/e$ -Wert ist jeweils  $416 = M^+ - CH_3COOH$ . Sonstige Bruchstücke wie bei (24) und (25).

### IR-Spektren

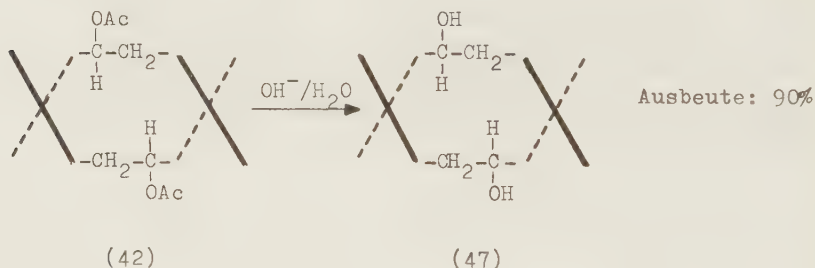
Die Spektren von (44) und (45) unterscheiden sich von denen der transoiden Acetate (42) und (43) und zeigen auch untereinander, besonders was die Intensitäten einzelner Banden betrifft, geringe Unterschiede.

$\nu_{C=O} = 1740$ ;  $\nu_{C-O} = 1240$ ; 760 : 1,2-disubstituierter Aromat

### 3.2. Darstellung der Alkohole

Die Acetate (42) und (44) ließen sich mit alkoholischer Kalilauge zu den entsprechenden Alkoholen verseifen. Mit dem Isomeren (45) wurde die Reaktion wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen nicht ausgeführt. Der entsprechende Alkohol (50) wurde jedoch auf einem anderen Wege dargestellt ( S. 77) und mit Acetylchlorid in (45) überführt, so daß auch hier eine Beziehung hergestellt werden konnte. Das gleiche gilt für das Acetat (43).

a)



(47) bildet farblose Kristalle, die ab 235-237° zu erweichen beginnen und bei 255° vollständig geschmolzen sind.

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

Die Brücken-Protonen ergeben ein ABX-Spektrum. Das OH-Proton adsorbiert in CDCl<sub>3</sub> als Singulett bei  $\delta = 1,95$ .

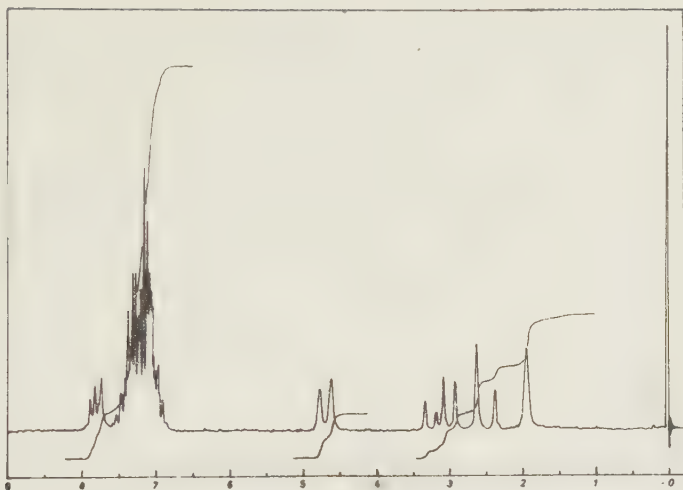
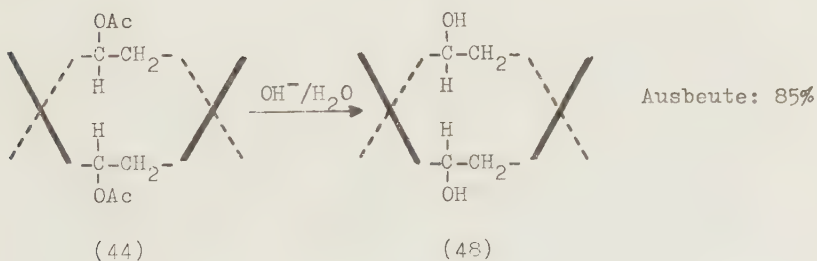


Abb. 38. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (47) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

b)



(48) bildet farblose Kristalle, die beim Erwärmen amorph werden und bei  $308\text{--}309^\circ$  schmelzen.

# $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

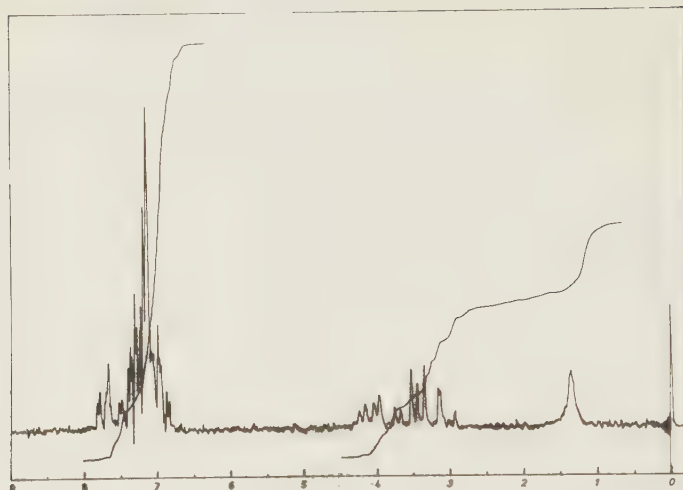


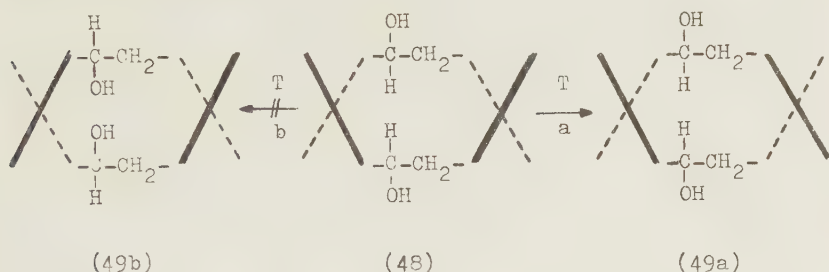
Abb. 39. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (48) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

ABX-Spektrum für die Brücken-Protonen, OH-Proton bei  $\nu = 1,35$ .

## Thermisches Verhalten von (48)

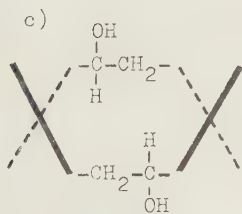
Bringt man eine Probe von (48) in den auf  $280^\circ$  vorgeheizten Schmelzpunktsapparat, so schmilzt die Substanz, erstarrt sofort wieder und schmilzt bei  $308\text{--}309^\circ$  nochmals. Dies ließ vermuten, daß sich (48), wie die Mesoform des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs (1), beim trockenen Erhitzen unter Konformationsänderung in ein transoides Isomeres umlagert. Tatsächlich ließ sich (48) durch einstündiges Erhitzen auf  $200\text{--}220^\circ$  in einen Alkohol (49) vom Fp.  $311\text{--}312^\circ$  ( ab  $295^\circ$  Braunfärbung ) umwandeln. Die Verbindung ist in der Literatur als Derivat von (1) beschrieben <sup>10)</sup>, seine genaue Struktur jedoch nicht bekannt.

Durch die Umlagerung können, je nachdem um welche Biphenylachse Rotation eintritt, zwei Produkte entstehen ( vgl. Tabelle 2. u. 3. ).



Weg b ist unwahrscheinlich, da sich im Übergangszustand die OH-Gruppen aneinander vorbeibewegen müssen.

Das Umlagerungsprodukt ließ sich mit Acetylchlorid zum Acetat (43) verestern. Es ist also über Weg a das Konformationsisomere (49a) entstanden ( vgl. S. 35,36 u. 45 ).



(50)

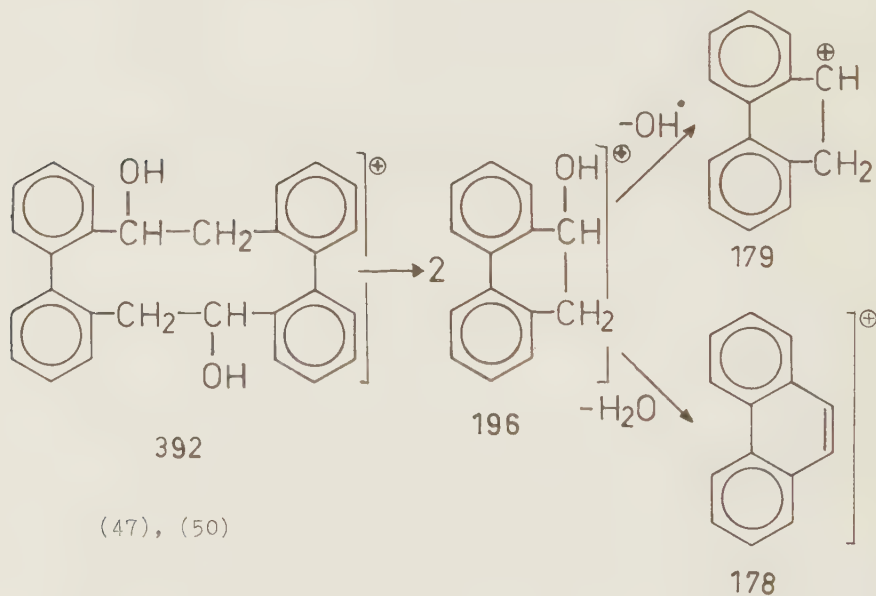
Der dem Acetat (45) zugrunde liegende meso-Alkohol (50) ist, wie (49a), in der Literatur beschrieben <sup>9)</sup>, wiederum aber ohne daß die Struktur bekannt war. Seine Darstellung und Strukturaufklärung wird später beschrieben ( S. 77 ). Das IR- und Massenspektrum von (50) wird jedoch hier im Zusammenhang mit den Spektren der anderen Alko-

hole diskutiert. Auf Grund der geringen Löslichkeit war von (49a) und (50) kein brauchbares NMR-Spektrum zu erhalten.

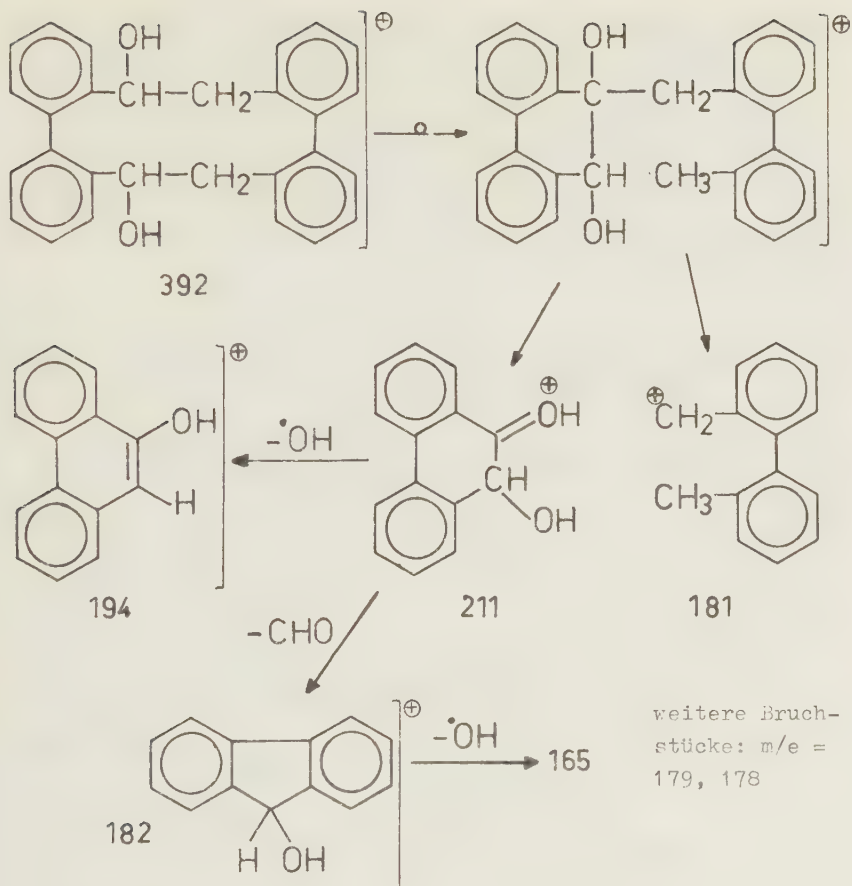
# Massenspektren

$M^+=392$  ist entweder nicht vorhanden ( (47), (50) ) oder sehr schwach ( (49a), (48) ). Die nächsten Bruchstücke entstehen jeweils durch Wasserabspaltung:  $m/e=374 (M-H_2O)$ ;  $m/e=356 (M-2H_2O)$ . Im unteren Massenbereich treten charakteristische Unterschiede zwischen den Konstitutionsisomeren (48), (49a) und (47), (50) auf.

Bei den an C-9, C-19 substituierten Derivaten entsteht durch symmetrische Benzylspaltung das Ion  $m/e=196$  ( 50% bei (50), 85% bei (47) ), welches durch Abspaltung von  $OH^\bullet$  bzw.  $H_2O$  die Bruchstücke  $m/e=179$  ( Basispeak ) und  $m/e=178$  ergibt.



Bei (48) und (49b) treten folgende Fragmentierungen auf:

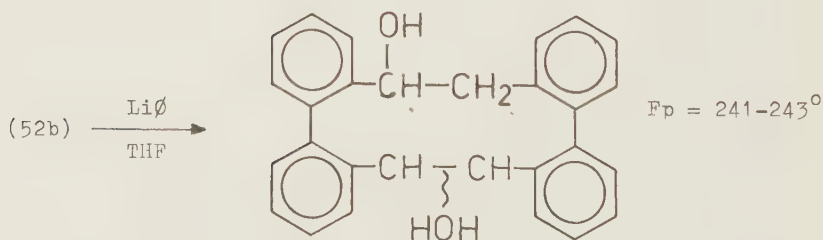
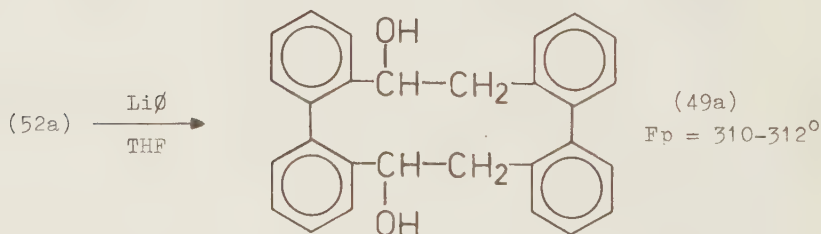
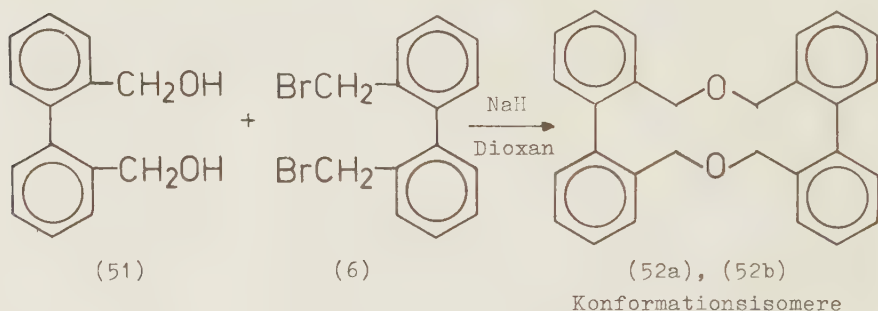


# IR-Spektren

Im Festzustand (KBr): alle Isomeren:  $\nu_{OH} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ .  
 Eine Messung in verdünnter Lösung ( $10^{-2}$ -molar in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ergab jeweils eine scharfe Bande bei  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Bandenlage ist typisch für die freie, nicht durch Wasserstoffbrücken verschobene OH-Valenzschwingung. Würden diejenigen Isomeren vorliegen, bei denen die OH-Gruppen paarweise in die innere Sphäre des Moleküls gerichtet sind, so wäre die Ausbildung starker intramolekularer Wasserstoffbrücken möglich, was eine deutliche Erniedrigung von  $\nu_{OH}$  zur Folge haben müßte (49a). Das Isomere (49a) konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht untersucht werden.

4. Tetrabenzo[c,e,j,l]-1,8-dioxacyclotetradecan,  
Stereochemie und Wittigsche-Ätherumlagerung

Mit den Strukturen der Acetate (42) - (45) und der Alkohole (47), (48) und (49a) schien jetzt eine Möglichkeit gegeben, die Stereochemie der folgenden, von Wittig und Skipka <sup>10)</sup> beschriebenen Reaktionsfolge aufzuklären:



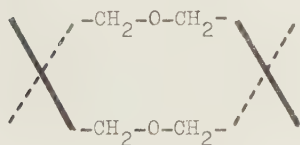
48a) L. J. Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution" D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955, S. 73ff.

Wie bereits gezeigt wurde ( S. 70 ) kommt dem aus (52a) entstehenden höherschmelzenden Alkohol die Struktur (49a) zu. Um Aufschluß über die Struktur der Konformationsisomeren (52a) und (52b) des Tetrabenzo[c,e,j,l]-1,8-dioxacyclotetradecans und des tieferschmelzenden Alkohols zu erhalten, wurde die obige Synthese nachgearbeitet.

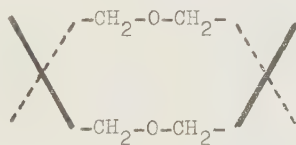
#### 4.1. Stereochemie der Konformationsisomeren von (52)

Der nach 10) dargestellte Äther enthielt (52a) und (52b) im Verhältnis 10:1 ( NMR-spektroskopisch bestimmt ). Durch Aufschlännen des Rohprodukts in Äther und Abfiltrieren vom wenig löslichen (52b) ließ sich das Hauptprodukt rein gewinnen. Die am Kohlenwasserstoff (1) gewonnenen Erfahrungen lassen den Schluß zu, daß es sich bei (52a) und (52b) wiederum um (aus der Atropisomerie der zwei Biphenyleinheiten resultierende ) Diastereomere handelt ( Mesoform und Racemat ).

Da sich (52a) beim Chromatographieren an Triacetylcellulose in zwei aktive Fraktionen mit den Drehwerten  $[\alpha]_{436}^{20} = 6,62^{\circ}$  und  $[\alpha]_{436}^{20} = -4,74^{\circ}$  spalten ließ, ist ihm die Konformation des Racemats ( RR, SS ), (52b) die der Mesoform ( RS ) zuzuordnen.



(52a)  
Racemat  
Symmetrie  $D_2$



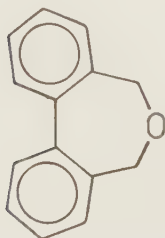
(52b)  
Mesoform  
Symmetrie  $C_{2h}$

Beim Einbringen in einen auf  $205^{\circ}$  vorgeheizten Schmelzpunktapparat schmilzt (52a), erstarrt wieder und beginnt bei  $220^{\circ}$  erneut zu schmelzen. Durch zweistündiges trockenes Erhitzen auf  $190^{\circ}$  ließ sich (52a) vollständig in (52b) umlagern. Im Gegensatz zum Kohlenwasserstoff (1), dem Thioäther (98) und dem Sulfon (99) (siehe S. 122, 126) ist also bei (52) im festen Zustand die Mesform stabiler. Dies vereinfacht die Darstellung von (52b). Die in der Literatur beschriebene Isomerentrennung durch fraktionierende Kristallisation und Auslesen der Kristalle mit der Hand kann umgangen werden.

Beim Erhitzen in Lösung stellt sich, unabhängig von welchem Isomeren man ausgeht, ein Gleichgewicht der Diastereomeren ein, in dem das Racemat überwiegt. Zugunsten des letzteren wirkt sich wiederum die Racemisierungsentropie  $R \ln 2$  aus <sup>33)</sup>. Darüber hinaus lassen sich, da beide Isomeren ein relativ bewegliches Molekülgerüst besitzen, über den Einfluß der Entropie auf die Lage des Gleichgewichts keine weiteren Aussagen machen.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Beide Isomere ergeben erwartungsgemäß 7 Signale. Auffallende Unterschiede zum Spektrum des 5,7-Dihydro-dibenz[c,e]-oxepins (53) bestehen nicht.



(53)

#### 4.2. Wittigsche Ätherumlagerung der Diastereomeren

##### a) Racemat (52a)

Nach Lit. 10) entsteht bei der Umlagerung in 80% Ausbeute das transoide Diol (49a).

##### b) Mesoform (52b)

Hier wurde ein Gemisch isomerer Alkohole gebildet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol wurde der in der Literatur beschriebene tieferschmelzende Alkohol rein erhalten. Beim Verestern mit Acetylchlorid entstand daraus das Acetat (45) ( siehe S. 60 ), so daß der Alkohol die Struktur (50) besitzen muß ( siehe S. 71 ).

Neben (50) entstand bei dem Versuch das leichter lösliche cisoides Diol (48), jedoch keines der transoiden Isomeren (47) und (49a) ( Nachweis durch DC und Acetylierung des Rohprodukts ).

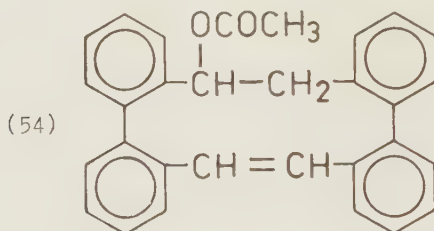
Die Wittigsche Ätherumlagerung <sup>48)</sup> der diastereomeren Äther verläuft also stereospezifisch bezüglich der Konfiguration der Biphenylachsen, d.h. unter Retention der Chiralitätsachsen.

Außer mit Acetylchlorid läßt sich (50) auch durch Erhitzen mit Eisessig und Schwefelsäure als Katalysator zu (45) verestern. Eine Verbindung der Struktur (54), die in der Literatur <sup>10)</sup> als Reaktionsprodukt angegeben wird, konnte nicht nachgewiesen werden. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt keine olefinischen Protonen. Da die Zuordnung der Verbindung

---

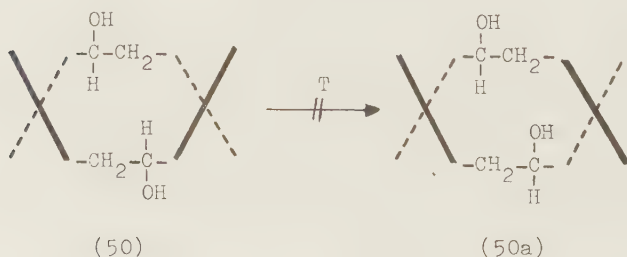
48) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 795 (1970).

in 10) nur an Hand des Massenspektrums erfolgte, handelt es sich offensichtlich um eine Fehlinterpretation der Versuchsergebnisse. ( Das Ion  $m/e = 416$ , das die Autoren als Molekularpeak der Verbindung angeben, entsteht durch  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Abspaltung aus (45).  $M^+ = 476$  tritt bei (45) nicht auf, vgl. S. 67 ).



#### Thermisches Verhalten von (50)

Durch trockenes Erhitzen ließ sich bei (50) keine Konformationsänderung erzwingen. Entweder ist (50) bereits das stabilere Isomere oder die Rotation um die Biphenylachse zu (50a) ist sterisch zu sehr gehindert. Im Gegensatz zu (48) muß sich hier ein OH-Substituent an der gegenüberliegenden  $\text{CH}_2$ -Gruppe vorbeibewegen.

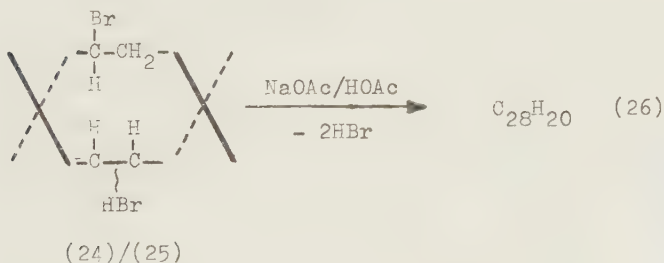


## 5. Umsetzung der Dibromide mit Natriumacetat in Eisessig

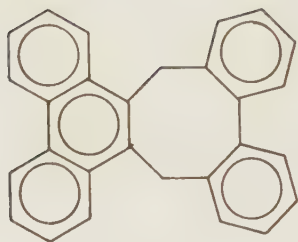
### 5.1. Transoide Dibromide, Darstellung von 8,8a,16b,16c-Tetrahydro-phenanthro[9,10-a]fluoranthren

Bereits Ruppert fand, daß beim Erhitzen des Gemischs der transoiden Dibromide (24) und (25) mit Natriumacetat in Eisessig ein farbloser Kohlenwasserstoff (26) der Summenformel  $C_{28}H_{20}$  entsteht ( Fp. 247-248°, Ausbeute 40-45% ). In gleicher Ausbeute erhält man (26) auch, wenn man das reine Isomere (24) einsetzt. Beim Versuch, (24) und (25) chromatographisch zu trennen (  $Al_2O_3$  oder Kieselgel ), trat bei beiden Isomeren ebenfalls HBr-Abspaltung zu (26) ein.

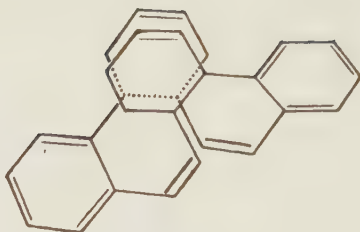
Wittig und Skipka erhielten den Kohlenwasserstoff (26) durch Dehydratisierung des transoiden Alkohols (49a) mit Toluolsulfonsäure <sup>10)</sup>.



Die Autoren ordneten der Verbindung an Hand des IR-, UV- und Massenspektrums die Struktur (55) <sup>3)</sup> bzw. (2d) <sup>10)</sup> zu. Wegen der Schwerlöslichkeit von (26) konnte damals kein NMR-Spektrum erhalten werden.

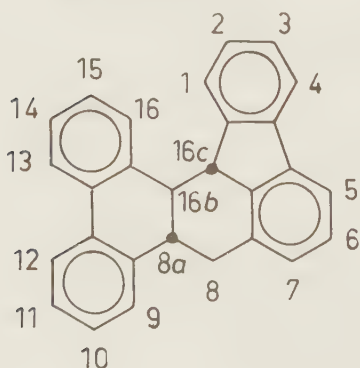


(55)



(2d)

Erst mit Hilfe der in den letzten Jahren entwickelten Puls-Fourier-Transform-Technik <sup>29)</sup> konnte jetzt das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gemessen werden. Demnach ist keine der obigen Strukturen richtig. Es muß ein unsymmetrisches Molekül mit vier  $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atomen und den Protonen im Verhältnis von 15 aromatischen zu (4+1) aliphatischen vorliegen. Mit den spektroskopischen Daten vereinbar ist die Struktur eines 8,8a,16b,16c-Tetrahydro-phenanthro[9,10-a]fluoranthens (26). Wie später gezeigt werden wird ( S. 85 ), liegt bezüglich der Konfiguration der  $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atome mit größter Wahrscheinlichkeit die trans-trans-Form vor.



(26)

# $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

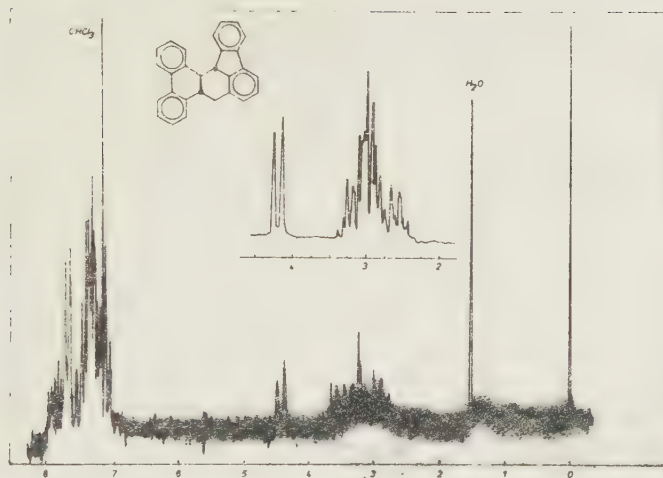


Abb. 40. 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (26) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard; hochgesetzt: aliphatische Protonen in  $d_6$ -Benzol

Das abgesetzte Dublett der Aliphaten bei tieferem Feld ist Teil eines AB-Spektrums, das durch Kopplung von  $\text{H}_{16\text{c}}$  mit  $\text{H}_{16\text{b}}$  entsteht.  $\text{H}_{16\text{b}}$  und die drei übrigen aliphatischen Protonen adsorbieren bei ähnlichen Feldstärken. Sie bilden das Multipllett von  $\nu = 2,8-3,9$ .

## $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

Auf Grund der Schwerlöslichkeit von (26) konnte kein off-resonance-Spektrum erhalten werden, sodaß eine Zuordnung des sekundären  $\text{sp}^3$ -C-Atoms nicht vorgenommen werden kann. Die 15 tertiären aromatische C-Atome sind erkennbar (gedehntes Spektrum). Die quartären C-Atome heben sich wenig vom Grundrauschen ab.

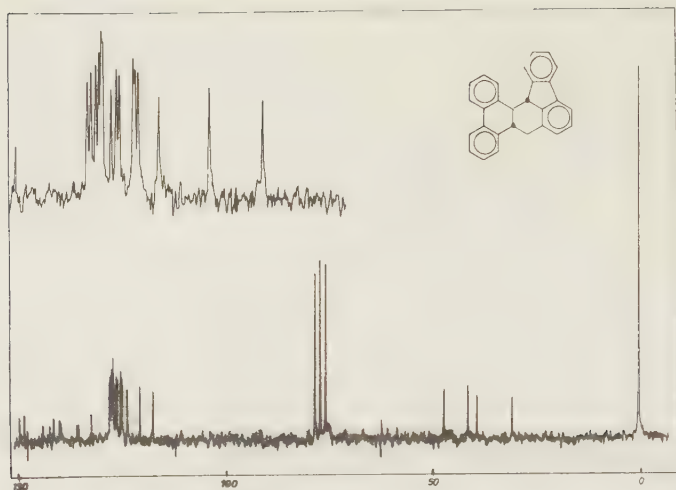


Abb. 41.  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (26) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

$\delta =$  149,57; 148,39; 143,81; 141,30; 139,83; 139,58;  
 135,67; 135,23; 132,29 ( quartäre arom. C )  
 127,91; 127,61; 127,40; 127,19; 127,05; 126,47;  
 126,16; 125,99; 125,13; 124,86; 123,61; 120,55;  
 117,11: ( tertiäre arom. C )  
 47,00; 41,16; 39,04; 30,54 (  $\text{sp}^3\text{-C}$  )

### UV-Spektrum

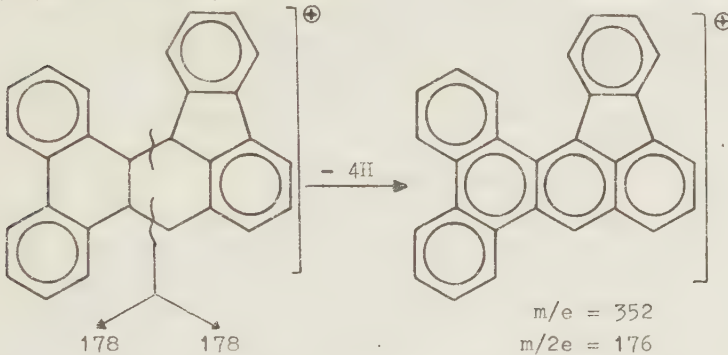
Das UV-Spektrum von (26) (  $\lambda = 268$ ,  $\epsilon = 27000$  ) ist durch die Chromophore des 9,10-Dihydrophenanthrens <sup>49a,b</sup>, <sup>49</sup>) und des Fluorens <sup>50</sup>) bestimmt (siehe Abb. 48. S. 100).

49) op. cit. 43), Bd. II, Spektrum D10/43.

50) op. cit. 43), Bd. III, Spektrum E7/8.

# Massenspektrum

$M^+$ =356 besitzt neben dem Basispeak  $m/e=178$  ( Phenanthrenium-Ion ) die zweitgrößte Intensität. Durch Wasserstoff-Abspaltung aus  $M^+$  entstehen die Ionen  $M^+-nH$  (  $n = 1-8$  ). Zum Teil treten von letzteren auch die doppelt geladenen Ionen auf (  $m/e = 174-176$  ).



weiterhin:  $m/e = 191$  (Dibenzotropylium-Kation)  
 $m/e = 165$  (Fluorenylium-Kation)

# IR-Spektrum

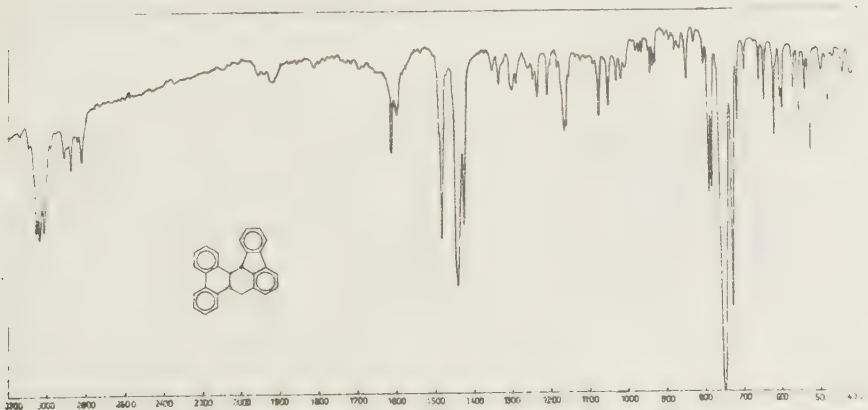
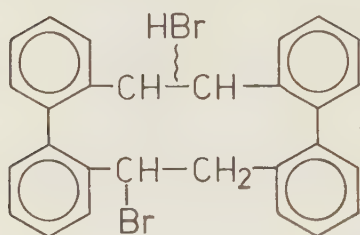


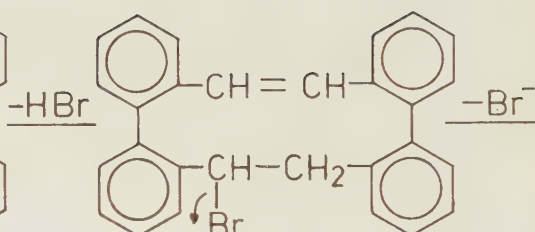
Abb. 42. IR-Spektrum von (26)

750: 1,2-disubstituierter Aromat

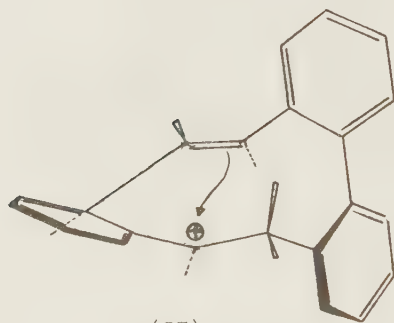
Reaktionsmechanismus



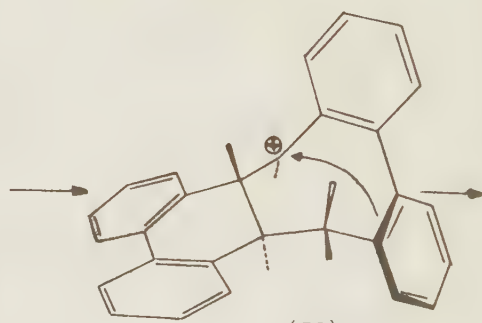
(24)/(25)



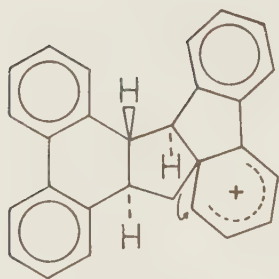
(56)



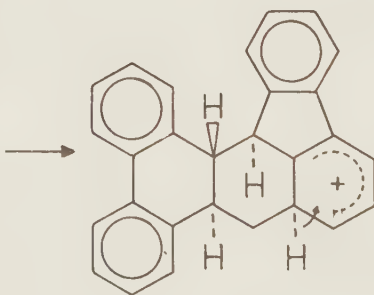
(57)



(58)



(59)



(60)

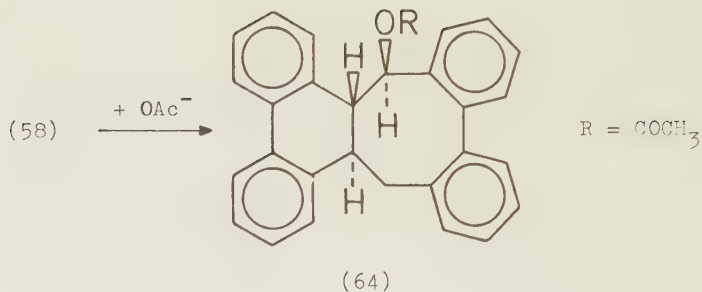


(26)

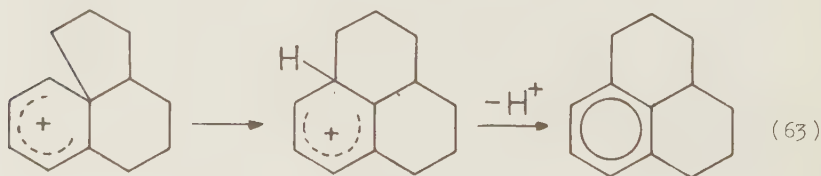
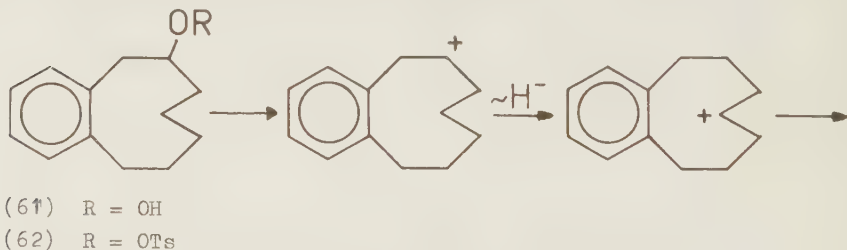
Da die Reaktion unter solvolytischen Bedingungen abläuft, die das Auftreten von Carbokationen begünstigen, wird folgender Reaktionsablauf vorgeschlagen:

Die konstitutionsisomeren Bromide (24) und (25) spalten in einer  $E^1$ -Eliminierung HBr zum gemeinsamen Zwischenprodukt, dem E-Olefin (56), ab. (Eine Reaktion unter Konfigurationsumkehr an einer Biphenyleinheit zu einem Z-Olefin kann ausgeschlossen werden, da die Rotation um die Biphenylechse relativ viel Energie erfordert (vgl. 1.6.) und die Möglichkeiten zur Weiterreaktion für das Z-Isomere ungünstig sind (vgl. 7.2.)). Unter Abdissoziation von  $Br^-$  entsteht nun das Carbeniumion (57). Die Bedingungen für die jetzt folgenden transannularen Reaktionen sind, wie das Modell zeigt, günstig (geringer Abstand zwischen den reagierenden Atomen; besetzte und unbesetzte p-Orbitale sind genau aufeinander zu gerichtet). Der erste Ringschluß führt zum Carbeniumion (58) mit trans-Konfiguration an der 9,10-Dihydrophenanthreneinheit. In einer intramolekularen elektrophilen aromatischen Substitution unter Verdrängung einer Alkylgruppe wird schließlich über das Zwischenprodukt (59) der  $\sigma$ -Komplex (60) gebildet, welcher sich unter Protonenabgabe zum trans-trans-Polycyclus (26) stabilisiert <sup>51</sup>).

In der nach dem Umkristallisieren aus Essigester zurückbleibenden Mutterlauge ließen sich nach Abziehen des Lösungsmittels NMR-spektroskopisch die Disubstitutionsprodukte (42) und (43) (beide:  $COOCH_3$ -Adsorption bei  $\nu = 2,05$ ) sowie ein weiteres Acetat mit der  $COOCH_3$ -Adsorption bei  $\nu = 1,95$  nachweisen. Bei letzterem könnte es sich um das Abfangprodukt (64) handeln, das durch Reaktion der Carbeniumionzwischenstufe (58) mit dem Acetat-Anion entsteht.



- 51) Für aromatische Substitutionen unter Alkylgruppenwanderung gibt es in der Literatur Beispiele. Der oben beschriebenen Reaktion recht nahe kommt die Umwandlung der Verbindungen (61) und (62) zum Tetrahydroperinaphtan (63): R. Huisgen und G. Seidl, Tetrahedron 20, 231 (1964).



Auch die Dienon-Phenol-Umlagerung<sup>52)</sup> gehört in diese Kategorie.

- 52) R. B. Woodward und T. Singh, J. Amer. Chem. Soc. 72, 494 (1950).

## 5.2. Cisoides Dibromide

Es wurde nur die Solvolyse des Hauptprodukts (33) (Racemat) mit Natriumacetat in Eisessig untersucht. Die Reaktion läuft nur sehr langsam ab. Erst nach zwei Tagen war die Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt. Es entstand in diesem Falle kein Eliminierungs- bzw. Umlagerungsprodukt, sondern ausschließlich (wie bei der Umsetzung mit Silberacetat) das Disubstitutionsprodukt (44).

## 5.3. Zum unterschiedlichen Reaktionsverhalten der transoiden und cisoiden Dibromide bei der Solvolyse

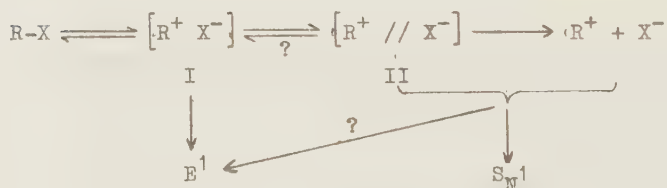
Um die unterschiedliche Reaktionsweise der transoiden und cisoiden Dibromide verstehen zu können, muß kurz auf den Verlauf solvolytischer Reaktionen eingegangen werden, bei denen es sich um recht komplexe Vorgänge handelt <sup>53)</sup>. Neben Eliminierung ( $E^1$ ) und Substitution ( $S_N1$ ) können Hydridverschiebungen, Umlagerungen und Nachbargruppeneffekte eine Rolle spielen. Welche Produkte und in welchem Verhältnis sie entstehen, ist von den Bedingungen abhängig, unter denen die Carbeniumionen erzeugt werden (Abgangsgruppe, Lösungsmittel), die ja die reaktiven Zwischenstufen dieser Reaktionen darstellen.

---

53) vgl. z.B. J. E. Nordlander, J. B. Hamilton, F. Y.-H. Wu, S. P. Jindal und R. R. Gruetzmacher, J. Amer. Chem. Soc. 98, 6658 (1976).

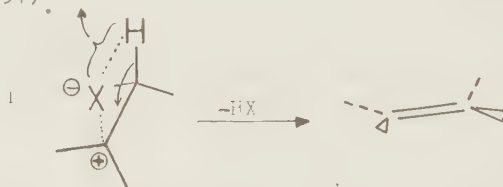
Die Heterolyse eines Moleküls R-X vollzieht sich in mehreren Stufen <sup>54)</sup>:

Unter Lösung der C-X -Bindung wird zunächst ein enges Ionenpaar I gebildet, welches über ein solvensgetrenntes Ionenpaar II schließlich in die solvatisierten getrennten Ionen R<sup>+</sup> und X<sup>-</sup> dissoziiert. Im Gegensatz zu früheren Theorien entstehen S<sub>N</sub><sup>1</sup>- und E<sup>1</sup>-Produkt nicht aus einer gemeinsamen Zwischenstufe. Das Olefin wird vollständig oder überwiegend aus dem engen Ionenpaar I gebildet während Substitution erst auf der Stufe des solvensgetrennten Ionenpaares II bzw. der dissoziierten Ionen eintritt <sup>53, 55)</sup>.



Schema 1. Ablauf von Solvolysereaktionen <sup>55c)</sup>

Die E<sup>1</sup>-Reaktion läuft in wenig basischen Lösungsmitteln, zu denen auch Eisessig gehört, überwiegend als syn-Eliminierung ab <sup>56)</sup>. Das Gegenion (im engen Ionenpaar I) wirkt dabei selbst als Base <sup>57)</sup>.



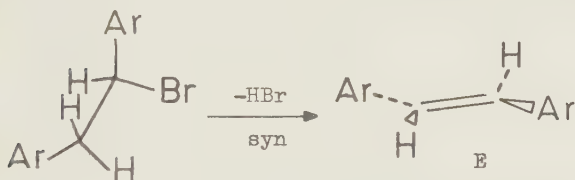
54a) S. Winstein, P. E. Klinedinst Jr. und E. Glippinger, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4986 (1961).

54b) H. L. Goering und J. F. Levy, J. Amer. Chem. Soc. 86, 120 (1964).

Der Prozeß verläuft stereospezifisch, d.h. unter Retention bei optisch aktiven Verbindungen. Eine Wanderung des Gegenions in I auf die Rückseite des Moleküls tritt nicht ein.

Die unterschiedliche Reaktionsweise der transoiden und cisoiden Dibromide läßt sich mit diesen Befunden gut erklären:

transoide Dibromide:

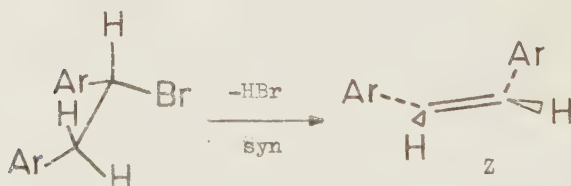


Die syn-Eliminierung aus (24) bzw. (25) erfolgt aus einer Konformation in der die Aryl-Gruppen ekliptisch zu einem Wasserstoff-Atom stehen. Es resultiert das E-Monoolefin (56). Daß die Gesamtreaktion nicht zum E,E-Diolefin (2a) sondern zum Polycyclus (26) führt ist darauf zurückzuführen, daß letzteres offensichtlich das thermodynamisch stabilere Isomere ist (Einebnung der Biphenylsysteme erzeugt Resonanzenergie, günstige trans-Konfiguration der  $sp^3$ -C-Atome in (26);

- 
- 55a) H. L. Goering und J. V. Clevenger, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1010 (1972).
  - 55b) H. L. Goering, C-S. Chang und J. V. Clevenger, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7602 (1974).
  - 55c) H. L. Goering und K. Humski, J. Org. Chem. 40, 920 (1975).
  - 56) P. S. Skell und W. L. Hall, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2851 (1963).
  - 57) M. Cocivera und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1702 (1963).

sterische Kompression zwischen den Olefin-Brücken destabilisiert (2a)). Da die stereoelektronischen Voraussetzungen für die Bildung von (26) günstig sind (vgl. 5.1.), wird die Reaktion in diese Richtung "gezogen". Die Möglichkeit, daß zunächst durch zweifache syn-Eliminierung (2a) entsteht, welches sich dann erst unter Säurekatalyse über das Carbeniumion (57) in das Endprodukt (26) umlagert, kann ausgeschlossen werden, da, wie ein Kontrollversuch zeigte, (2a) unter den Reaktionsbedingungen stabil ist (vgl. aber 7.1.).

cisoides Dibromid (33)



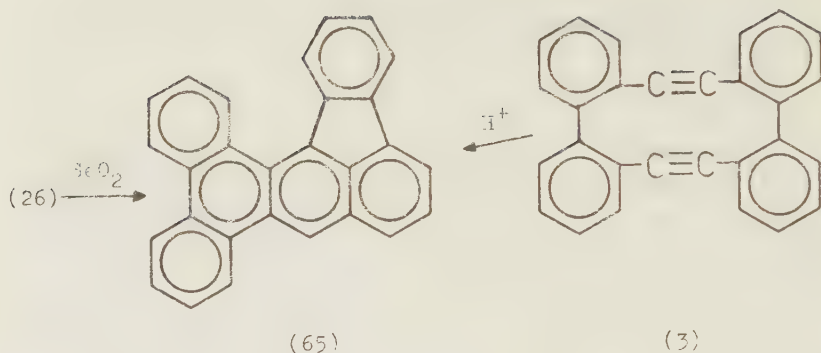
Da die  $\text{CH}_2\text{-CHBr}$ -Einheit Teil eines Ringsystems ist (keine freie Drehbarkeit um die C-C-Achse) muß zur syn-Eliminierung die sterisch ungünstige ekliptische Anordnung zweier Arylgruppen eingenommen werden. Eine anti-Eliminierung wird durch die Abschirmung des  $\beta$ -H-Atoms durch die Benzolrinne erschwert. Bei (33) sind außerdem die Möglichkeiten für eine ähnliche transannulare Reaktion wie bei den transoiden Isomeren auf Grund der ungünstigen stereoelektronischen Verhältnisse sehr erschwert (vgl. 7.2.). Aus diesen Gründen tritt ausschließlich Substitution ein.

#### 5.4. Zur unterschiedlichen Reaktionsweise der Dibromide in den Systemen Natriumacetat/Eisessig und Silberacetat/Eisessig

Bei der Umsetzung der Dibromide mit Silberacetat bewirkt die Schwerlöslichkeit des Silberbromids ( $\text{Br}^-$ -Ionen werden sofort abgefangen) einen schnellen Reaktionsverlauf bereits bei Raumtemperatur. Mit Natriumacetat ist eine Umsetzung erst beim Erhitzen zu erreichen. Die  $\text{Ag}^+$ -Ionen fördern eine Dissoziation des Moleküls  $\text{R-Br}$  in die freien solvatisierten Ionen  $\text{R}^+$  und  $\text{Br}^-$ , also zu der Stufe, in der die Substitution stattfinden kann. Im Falle der transoiden Dibromide läuft die Reaktion mit Silberacetat kinetisch gesteuert zu den Acetaten ab. Die höheren Temperaturen die im System Natriumacetat/Eisessig zur Reaktion erforderlich sind, ermöglichen den Molekülen dann auch den Weg der Eliminierung zu beschreiten.

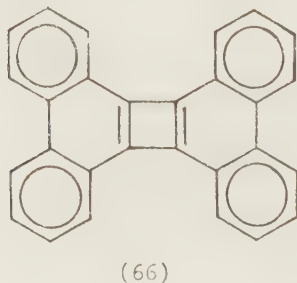
#### 6. Phenanthro[9,10-a]fluoranthren

Beim Erhitzen mit Selendioxyd in Xylol/Dioxan wird der Polycyclus (26) zum Grundkohlenwasserstoff Phenanthro[9,10-a]-fluoranthren (65) dehydriert (Fp.  $214-215^\circ$ , Ausbeute 90%)<sup>58)</sup>. Mit dem stärkeren Oxidationsmittel Kaliumpermanganat entsteht neben (65) auch Diphensäure<sup>10)</sup>. Auch durch säurekatalysierte Isomerisierung des Diacetyls (3) wurde die Verbindung erhalten<sup>9)</sup>.



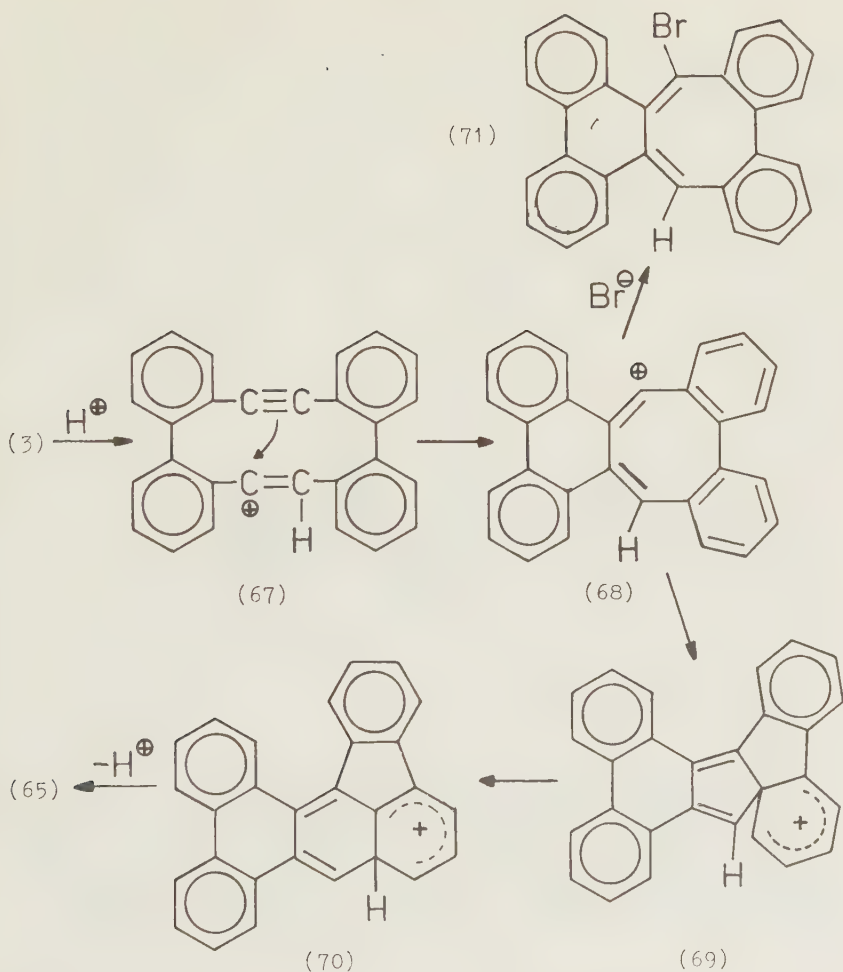
Für die Umlagerung von (3) läßt sich ein ähnlicher Mechanismus formulieren wie bei der zum Tetrahydroderviat (26) führenden Bromwasserstoffabspaltung aus den transoiden Dibromiden (24) und (25):

56)



Ruppert, der diese Verbindung erstmals darstellte <sup>3)</sup>, ordnete ihr die Struktur eines Biphenanthrylens (66) zu. Da die vorausgesagte Instabilität des letzteren (der hohe Doppelbindungsanteil der 9,10-Bindung im Phenanthren sollte den Cyclobutadiencharakter von (66) erhöhen, vgl. Lit. 8)), wenig mit den Eigenschaften der Verbindung vereinbar war, wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt <sup>59)</sup>, die die Struktur (65) ergab.

59) H. Burzlaiff und H. J. Bestmann, unveröffentlicht.



Durch Addition von  $Br^-$  an das Zwischenprodukt (68) entsteht das bei der Reaktion ebenfalls isolierte 9-Brom-Derivat (71) des Kohlenwasserstoffs (37).

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

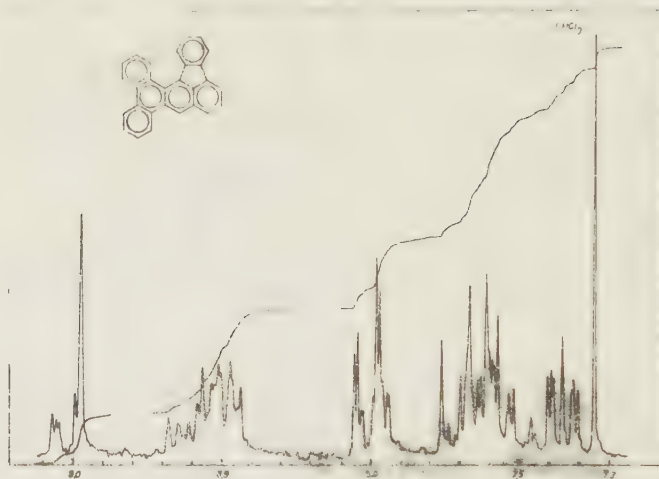


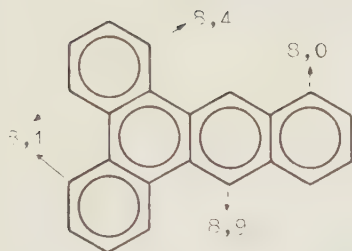
Abb. 43. 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (65) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard; Spektrum gespreizt, Frequenzbereich 400Hz

Es sind vier voneinander abgegrenzte Multipletts im Verhältnis 2:4:3:7 erkennbar. Durch Vergleich mit den Spektren anderer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Dibenz[a,c]anthracen (72)<sup>60)</sup>, Benzo[c]phenanthren (73)<sup>61)</sup> und Fluoranthren (74)<sup>24c)</sup>, lassen sich folgende Zuordnungen treffen:

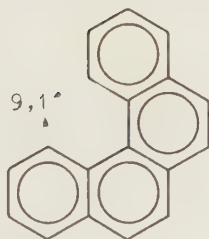
60) T. B. Cobb und J. D. Memory, *J. Chem. Phys.* **47**, 2020 (1967).

61a) R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard und S. Delavarenne, *Tetrahedron* **20**, 1073 (1964).

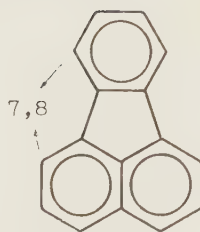
61b) R. H. Martin, N. Defay, H. P. Figeys, M. Flmmang-Barbieux, J. P. Cosyn, M. Gelboke und J. J. Schurter, *Tetrahedron* **25**, 4985 (1969).



(72)



(73)



(74)

Bei tiefstem Feld adsorbieren  $H_8$  (Singulett bei  $\delta = 9,01$ ) und  $H_{16}$  (das sich mit  $H_8$  überschneidende Multipllett von  $\delta = 9,0-9,1$ ). Von  $\delta = 8,4-8,7$  erscheinen  $H_1$ ,  $H_9$ ,  $H_{12}$  und  $H_{13}$ . Die drei Protonen von  $\delta = 7,9-8,1$  dürften  $H_4$ ,  $H_5$  und  $H_7$  entsprechen.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

Der unsymmetrische Bau des Moleküls spiegelt sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wieder. Infolge von Überlagerungen und des ungünstigen Signal/Rausch-Verhältnisses sind nicht alle 28 Signale eindeutig zu erkennen. Das Spektrum erstreckt sich über den Bereich von  $\delta = 119,75-140,18$ . Entsprechend dieser großen Differenz in den chemischen Verschiebungen ( $\Delta = 20,75$  ppm) muß (65), ebenso wie Fluoranthren (74) selbst ( $\Delta = 17,24$  ppm) als nicht alternierender aromatischer Kohlenwasserstoff angesehen werden <sup>24c</sup>).

### Massenspektrum

Das Massenspektrum von (65) ist charakteristisch für einen aromatischen Kohlenwasserstoff.  $M^+ = 352$  ist Basispeak. Durch kontinuierliche Wasserstoff-Abspaltung entstehen die Ionen bis  $M^+ - 6H$ . Die relativ intensiven doppelt geladenen Ionen dieser Bruchstücke sind von  $m/e = 173$  ( $(M - 6H)^{++}$ ) bis 176 ( $M^{++}$ ) zu erkennen. Bei halbzahligen Masseneinheiten er-

erscheinen die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -haltigen doppelt aufgelassenen Bruchstücke.

### IR-Spektrum

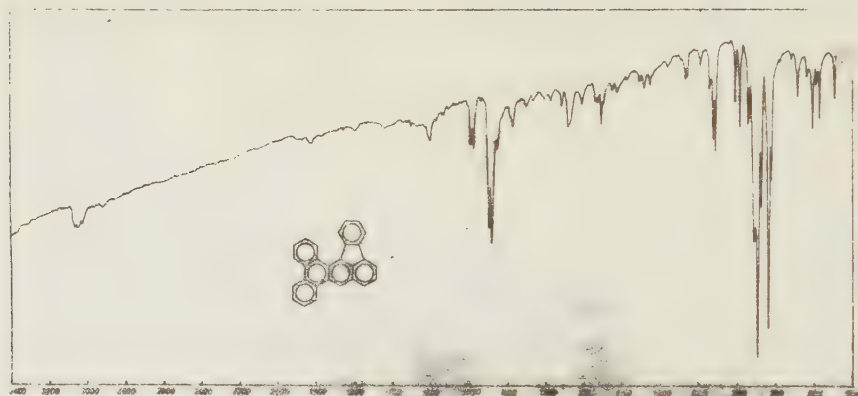
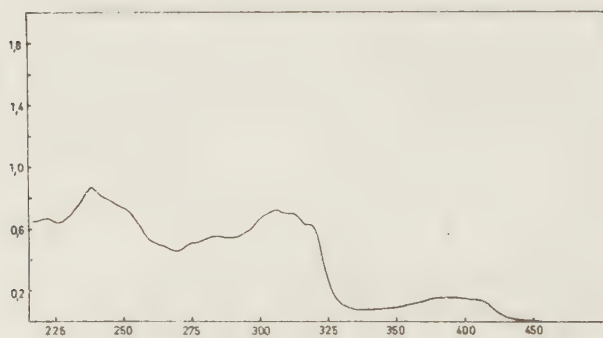


Abb. 44. IR-Spektrum von (65), (KBr)

### UV-Spektrum

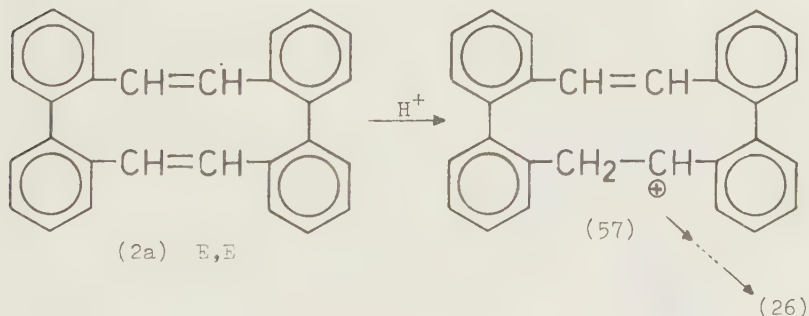


UV-Spektrum von (65) in Cyclohexan

7. Säurekatalysierte Isomerisierung von Tetrabenzol-  
[a,c,g,i]cyclododecen

7.1. E,E-Diolefin (2a)

Wenn die auf S. 84 beschriebene transannulare HBr-Abspaltung aus den Dibromiden (24) und (25) über die postulierten Zwischenstufen verläuft, sollte sich das E,E-Diolefin (2a) unter Säurekatalyse in den Kohlenwasserstoff (26) umlagern lassen, da durch Anlagerung eines Protons an eine Doppelbindung ebenfalls das Carbokation (57) als gemeinsame Zwischenstufe entstehen sollte.



Nach zweitägigem Erhitzen von (2a) mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol ließ sich keine Ausgangssubstanz mehr nachweisen. Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Essigester ergab in 75% Ausbeute das Umlagerungsprodukt (26). Die Isomerisierung verläuft stereospezifisch. Neben (26) ließ sich dünnschichtchromatographisch kein weiterer Kohlenwasserstoff nachweisen.

## 7.2. Z,Z-Diolefin (2b)

Auch das Z,Z-Diolefin (2b) isomerisiert unter Säurekatalyse, wenn auch viel langsamer als (2a). Erst mehrtägiges Erhitzen in Benzol mit einem großem Überschuß an p-Toluolsulfonsäure ergab eine weitgehende Umlagerung. Das Reaktionsprodukt (75) (Ausbeute 65%) ist nicht mit dem des obigen Versuchs identisch. Beide Kohlenwasserstoffe besitzen zwar gleiches Molekulargewicht, identische Massenspektren ( $M^+ = 356$ ), sehr ähnliche IR-Spektren, fast gleichen  $R_f$ -Wert (Cyclohexan, Kieselgel) und gleichen Schmelzpunkt ( $247-248^\circ$ ). Der Mischschmelzpunkt mit (26) ergab jedoch eine deutliche Erniedrigung.

### NMR-Spektren

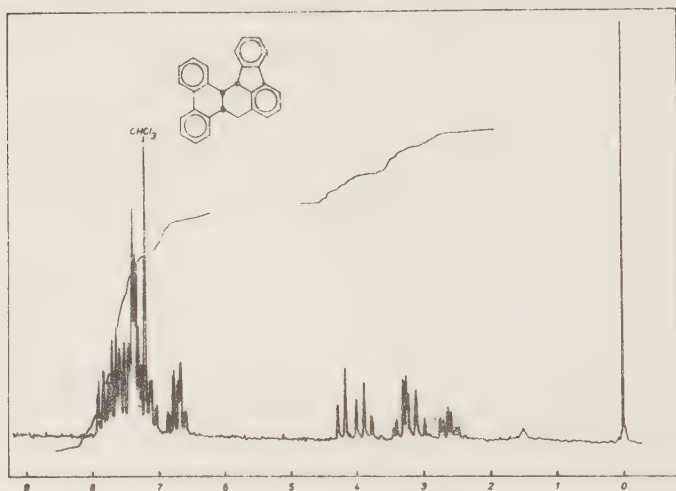


Abb. 45. 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (75) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

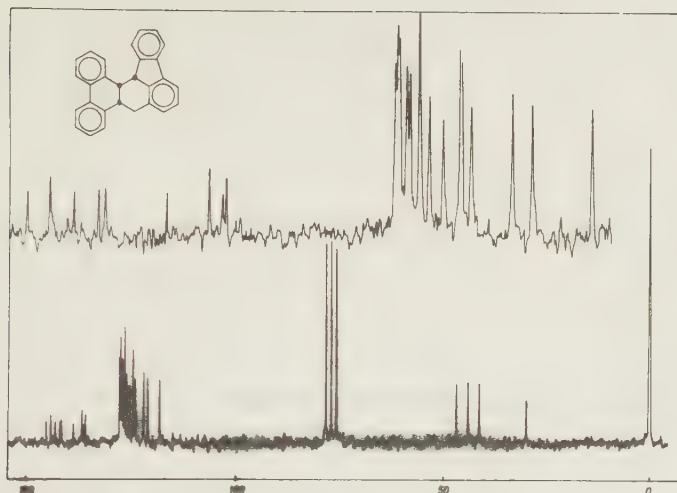


Abb. 46.  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (75) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

$\delta = 145,22; 144,16; 142,99; 141,83; 141,52; 138,59;$   
 $136,57; 135,90; 135,73$  (quartäre arom. C)  
 $127,54; 127,44; 127,36; 127,01; 126,86; 126,41;$   
 $125,93; 125,27; 124,45; 123,93; 121,92; 120,96;$   
 $118,09$  (tertiäre arom. C)  
 $46,73; 43,96; 41,24$  ( $\text{CH-sp}^3$ )  
 $29,78$  ( $\text{CH}_2$ )

Wie (26) zeigt auch (75) im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vier  $\text{sp}^3$ -C-Atome, wobei es sich laut off-resonance-Spektrum um drei tertiäre und ein sekundäres (bei höchstem Feld) handelt. Im aromatischen Bereich sind die Signale neun quartärer und 14 tertiärer C-Atome zu erkennen (von letzteren eines mit doppelter Intensität).

Das Protonenresonanzspektrum ergibt ein Verhältnis von  $\text{H}_{\text{arom.}}$  zu  $\text{H}_{\text{aliph.}}$  von 3:1.

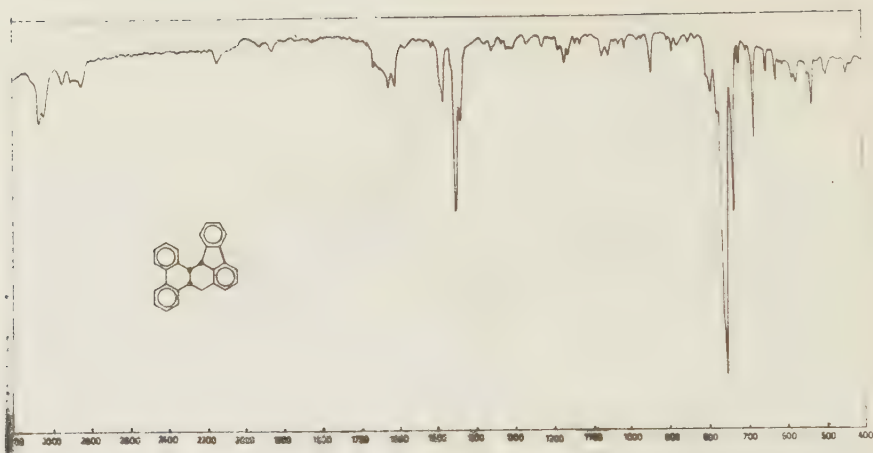


Abb. 47. IR-Spektrum von (75), (KBr)

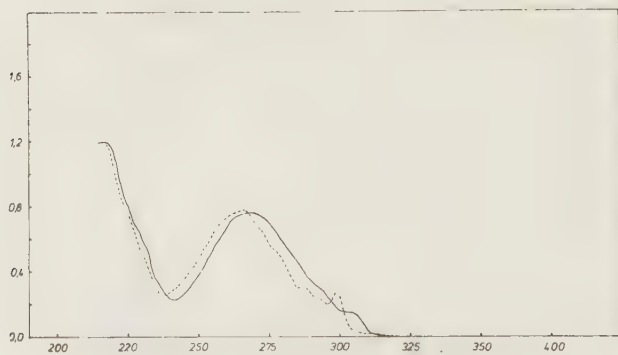


Abb. 48. UV-Spektren von (26) und (75) in Cyclohexan  
 — = (26) - - - - - = (75)

Die spektroskopischen Daten sprechen dafür, daß es sich bei (75) um ein Diastereomeres von (26) handelt (unterschiedliche Verknüpfung der  $sp^3$ -C-Atome).

Zur Sicherheit wurde die Verbindung mit Selendioxyd in Xylol/Dioxan dehydriert. Erwartungsgemäß führte die Reaktion zum Phenanthro[9,10-a]fluoranthren (65). (Ausbeute 90%)

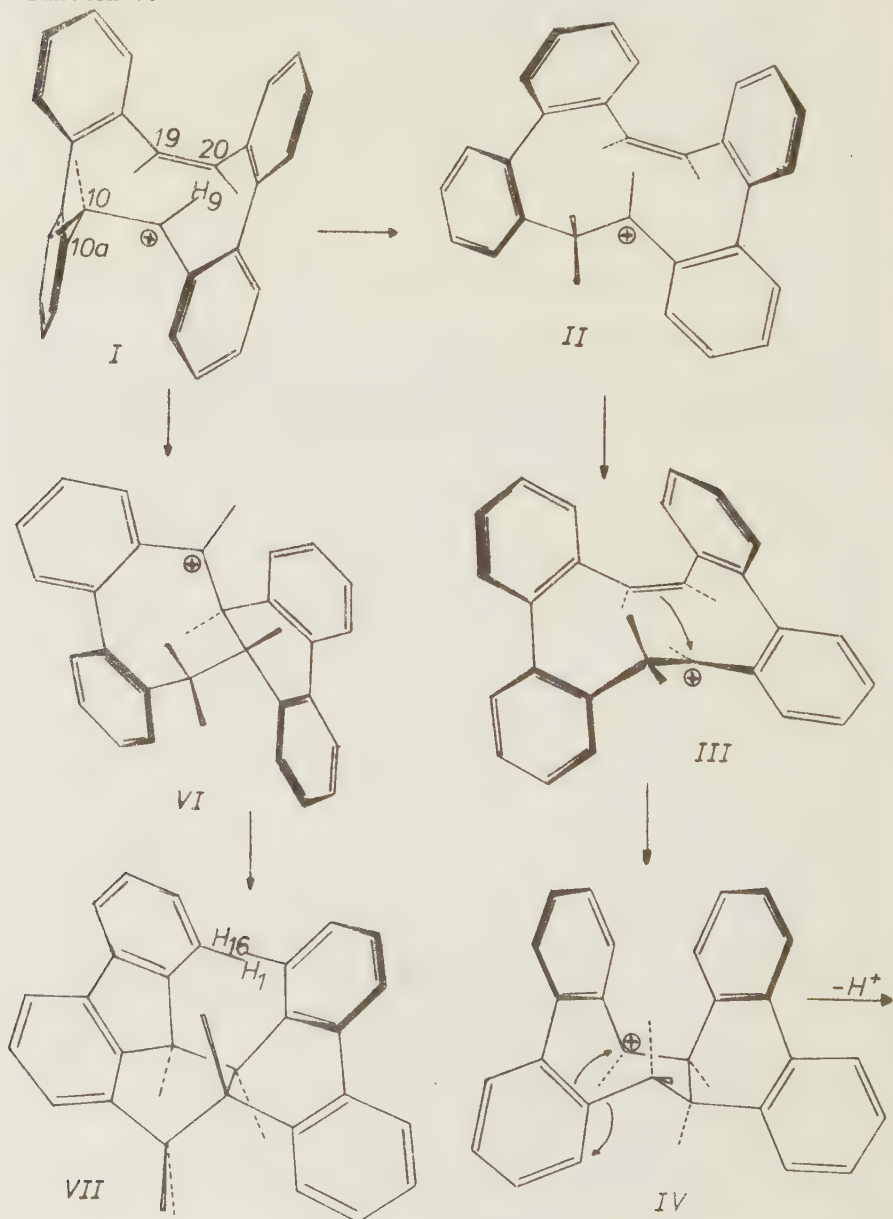
### 7.3. Stereochemie der Umlagerungen

Während die Deutung der Isomerisierung des E,E-Diolefins (2a) zum trans-trans-Tetrahydrophenanthro-fluoranthren (26) keine Schwierigkeiten bereitet (siehe S. 84), verläuft die Umlagerung beim Z,Z-Isomeren (2b) weniger übersichtlich.

Bedingt durch den im Vergleich zu (2a) großen Abstand der Äthylenbrücken (3,40 Å im Kristall bei (2b) <sup>16)</sup>, 2,96 bei (2a) <sup>15)</sup>) und die Höhendifferenz zwischen den Ebenen der  $\pi$ -Orbitale, sind hier die Verhältnisse für eine transannuläre Wechselwirkung bedeutend ungünstiger. Erst durch die Protonierung an C-10 wird das vorher starre Molekül beweglich und das Carbeniumionzentrum kann sich auf die gegenüberliegende Doppelbindung zubewegen (Abb. I, S. 102).

Eine Wechselwirkung wird aber zunächst durch das Proton an C-9 erschwert, das sich im Verlauf der Drehbewegung genau zwischen Doppelbindung und positives Zentrum schiebt. Zudem vergrößert sich der Winkel zwischen den  $\pi$ -Orbitalen der Doppelbindung und dem unbesetzten p-Orbital an C-9 immer mehr, je größer die Annäherung wird (Abb. II, S. 102). Führt man die Drehung weiter fort, d.h. H<sub>9</sub> muß sich an der Doppelbindung nach unten vorbeibewegen, so werden die sterischen und elektronischen Bedingungen für eine Wechselwirkung zwischen C-9 und C-20 günstig (besetztes und unbesetztes Orbital bewegen sich genau aufeinander zu; Abb. III). Durch Knüpfung einer Bindung wird eine cis-substituierte 9,10-Dihydrophenanthreneinheit aufgebaut (Abb. IV). Das durch anschließende elektrophile Substitution am Aromaten unter Alkylgruppenwanderung

gebildete Produkt ist das cis-cis-Tetrahydro-phenanthroflu-  
oranthen V.



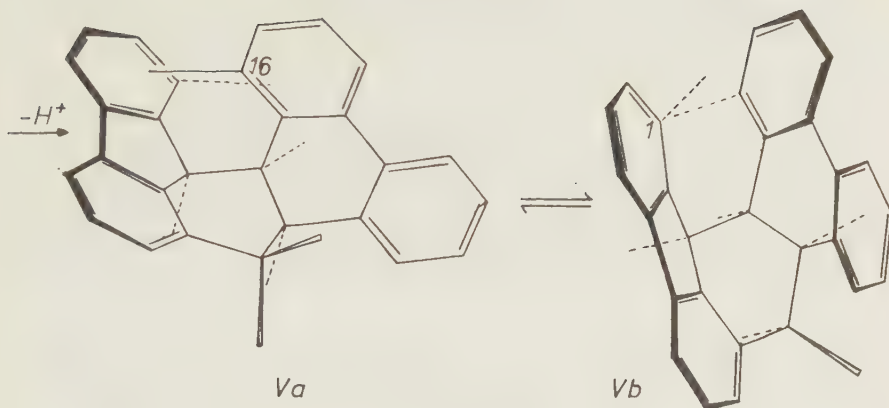


Abb. 49. Säurekatalysierte Isomerisierung von Z,Z-Tetrabenzocyclododecen (2b)

Als Alternative kommt in Frage, daß trotz der Abschirmung durch  $H_9$  und des ungünstigen Winkels zwischen besetztem und unbesetztem p-Orbital zu Beginn der Drehung (Abb. 49/I) doch eine geringe Wechselwirkung eintritt bevor sich  $H_9$  an der Doppelbindung vorbei bewegt hat. Dadurch wird C-9 nach  $sp^3$ -umhybridisiert,  $H_9$  klappt nach oben und es kann eine Bindung zwischen C-9 und C-20 hergestellt werden. Das entstehende 9,10-Dihydrophenanthrenderivat wäre trans-substituiert (Abb. 49/VI). Die stereoelektronischen Voraussetzungen für den nächsten Schritt, die aromatische Substitution, sind jedoch ungünstig, da die p-Orbitale von C-19 (unbesetzt) und C-10a (besetzt) aneinander vorbei gerichtet sind. Sollte die Reaktion trotzdem fortschreiten, so würde das cis-trans-Isomere VII resultieren.

Neben diesen stereoelektronischen Betrachtungen spricht auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung (75) dafür, daß das cis-cis-Isomere V entstanden ist: Daß zwei aromatische Protonen bei relativ hohem Feld adsorbieren ( $\delta = 6,61-6,88$ ) kann nur so erklärt werden, daß diese Protonen dem Abschirmungseffekt des Ringstroms oberhalb bzw. unterhalb eines Benzolrings ausgesetzt sind <sup>62)</sup>. bei den cis-cis-Isomeren trifft dies für  $\text{H}_1$  und  $\text{H}_{16}$  zu, die, bedingt durch die konformative Beweglichkeit der 9,10-Dihydrophenanthreneinheit, abwechselnd unter dem jeweils gegenüberliegenden Benzolring zu liegen kommen.

Beim cis-trans-Isomeren VII wäre für diese Protonen der entgegengesetzte Effekt zu erwarten:  $\text{H}_1$  und  $\text{H}_{16}$  ragen bei dieser Konfiguration in den entschirmenden Bereich des Ringstroms und müßten durch sterische Kompression zusätzlich nach tiefem Feld verschoben werden.

Bei all diesen Betrachtungen muß jedoch die Unzulänglichkeit von Molekülmodellen bedacht werden. Diese können nur einen sehr groben Einblick in die Molekülgeometrie geben, während andererseits bereits geringe Änderungen dieser Geometrie einen großen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen und die NMR-Spektren der Endprodukte ausüben können.

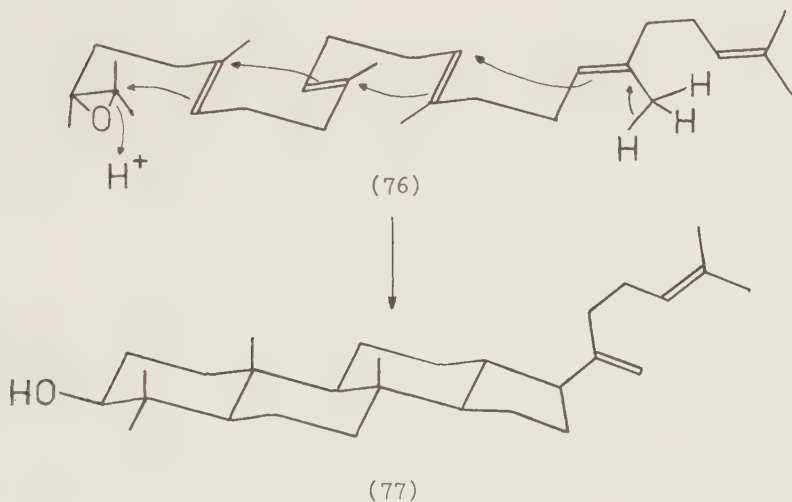
Die säurekatalysierte Isomerisierung von Z,Z- und E,E-Tetra-benzo[a,c,g,i]cyclododecen führt also zu Tetrahydrophenanthrofluoranthenen während bei der thermischen bzw. photochemischen Reaktion Cyclobutanderivate (bzw. durch deren Zerfall Phenanthren) gebildet werden <sup>63)</sup>. Die Stereospezifität der Umlagerungen (es entsteht nur jeweils eines von vier möglichen Enantiomerenpaaren) erinnert an die kationische Cyclisierung von Polyolefinen zu Terpendderivaten, die biochemischen Pro-

---

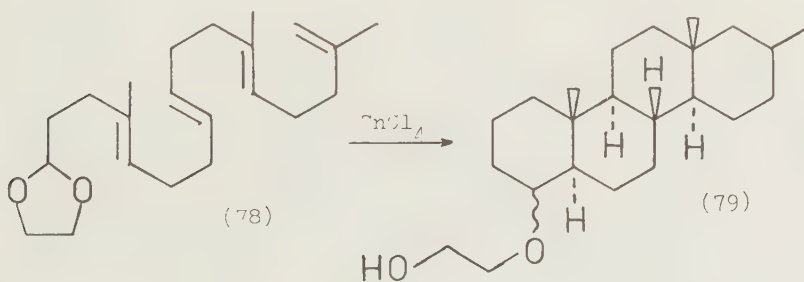
62) op. cit. 20), S. 82.

63) G. Wittig und G. Skipka, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1175.

zessen, z.B. der Umwandlung von Squalenoxid (76) in das Terpenoid (77), nachempfunden sind (biomimetische Cyclisierungen) <sup>64)</sup>.



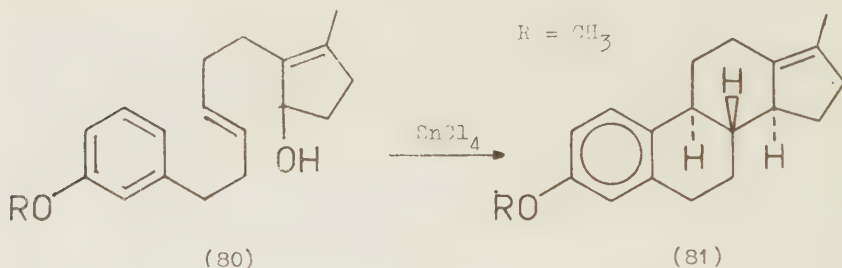
So entstehen bei der Cyclisierung des Acetals (78) zum Tetracyclus (79) nur zwei von 64 möglichen Enantiomerenpaaren <sup>65)</sup>.



64) Übersichtsartikel:

- a) W. S. Johnson, Acc. Chem. Res. 1, 1 (1968).
- b) E. E. van Tamelen, Acc. Chem. Res. 8, 152 (1975).
- c) W. S. Johnson, Angew. Chem. 88, 33 (1976).

Auch Reaktionen, deren letzter Schritt in einer elektrophilen aromatischen Substitution besteht, sind bekannt <sup>66)</sup>:



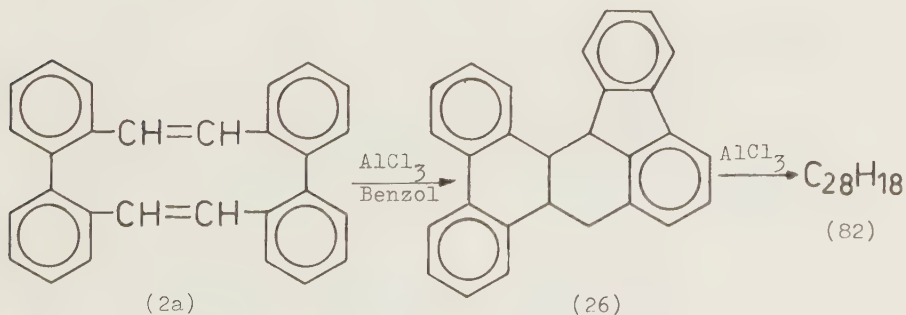
Wie bei den Olefinen (2a) und (2b) ist auch hier die Stereospezifität der Cyclisierungen mit sterischen und stereoelektronischen Vorstellungen erklärbar: Die Ringschlüsse stellen eine Folge trans-antiparalleler Additionen an die olefinischen Doppelbindungen dar <sup>67)</sup>. Bei (2a) und (2b) erzwingen die räumlichen Verhältnisse im zweiten Additionsschritt (Bildung der 9,10-Dihydrophenanthrenbrücke und elektrophiler Angriff am Aromaten) allerdings eine cis-Addition an die Doppelbindung.

- 
- 65) W. S. Johnson, K. Wiedhaup, S. F. Brady und G. L. Olson, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3979 (1974).
- 66) P. A. Bartlett und W. S. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 95, 7501 (1973).
- 67a) G. Stork und A. W. Burgstahler, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5068 (1955).
- 67b) A. Eschenmoser, L. Ruzicka, O. Jeger und D. Arigoni, Helv. Chim. Acta 38, 1850 (1955).

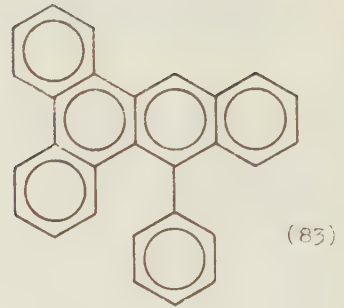
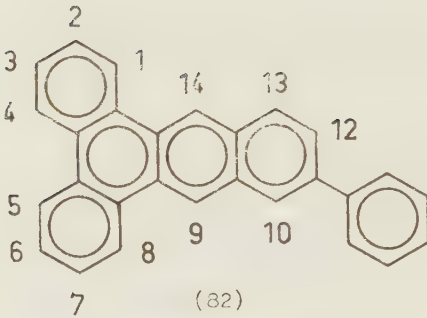
8. Umsetzung von E,E-Tetrabenz[a,c,g,i]cyclododecen mit Lewis-Säuren

Da die oben beschriebenen Isomerisierungen von (2a) und (2b) über Kationen verlaufen, sollte sich auch mit Lewis-Säuren wie  $\text{SnCl}_4$  oder  $\text{AlCl}_3$  eine Umlagerung erreichen lassen. Tatsächlich bildet sich aus dem E,E-Diolefin (2a) beim längeren Rühren (1 Woche) mit  $\text{SnCl}_4$  in Benzol das erwartete Produkt (26) in 75% Ausbeute.

Mit der stärkeren Lewis-Säure  $\text{AlCl}_3$  verläuft die Reaktion viel schneller. Kurz nach der Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  zu einer benzolischen Lösung von (2a) färbt sich die Flüssigkeit gelb um anschließend innerhalb weniger Minuten über orange nach rot und dunkelblau umzuschlagen. Nach der Zersetzung mit Wasser und Aufarbeitung wurde jedoch nicht (26) sondern ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer Kohlenwasserstoff (82) isoliert (Fp.  $225-226^\circ$ , Ausbeute 60%). (26) ist ein unter den Reaktionsbedingungen nicht isolierbares Zwischenprodukt. Versetzt man nämlich eine benzolische Lösung von (26) mit  $\text{AlCl}_3$ , so entsteht ebenfalls (82).



Die spektroskopischen Daten von (82) lassen erkennen, daß es sich um einen rein aromatischen Kohlenwasserstoff handelt. Mit großer Wahrscheinlichkeit liegt das 11-Phenyl-dibenz[a,c]anthracen vor.



Das entsprechende 9-Phenyl-Derivat (83) ist bekannt <sup>68)</sup> und zeigt ein ähnliches UV-Spektrum wie (82).



Abb. 50. UV-Spektrum von (82) in Cyclohexan

$\lambda = 237$  (21500); 250 (24000); 260 (21500);  
297 (75300); 327 (10950); 342 (9200); 358 (4950)  
Extinktionen in Klammern

Das Isomere (83) besitzt Maxima bei:

$\lambda = 343$  (5100); 328 (5700); 291 (64600); 281 (51900);  
262 (27800); 250 (27300); 242 (26500).

# $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

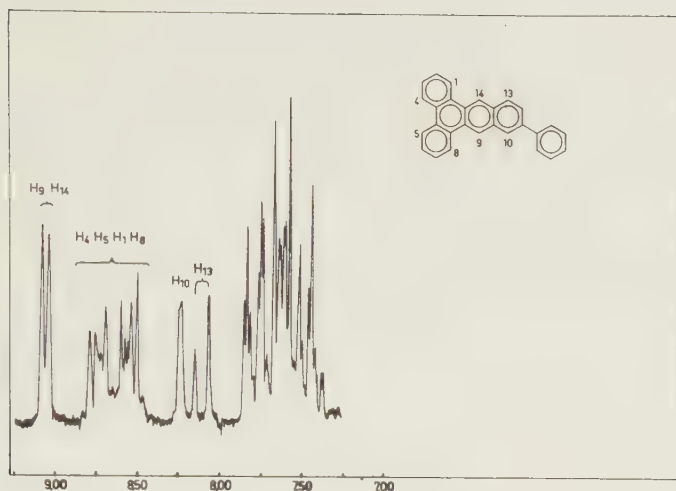


Abb. 51. 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (82) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

Bei tiefstem Feld adsorbieren  $\text{H}_9$  und  $\text{H}_{14}$  jeweils als Singulett ( $\nu = 9,08; 9,04$ ). Dem Multiplett von  $\nu = 8,51-8,70$  lassen sich  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$  und  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_8$  zuordnen.  $\text{H}_{10}$  erscheint als Singulett bei  $\nu = 8,24$ .  $\text{H}_{13}$ , welches mit  $\text{H}_{12}$  zu einem AB-System koppelt ( $J_{AB} = 8,4\text{Hz}$ ), sind die Peaks bei  $\nu = 8,16$  und  $8,08$  zuzuschreiben. Die restlichen 10 Protonen bilden das Multiplett bei höchstem Feld (vgl. S. 95).

68a) E. Bergmann und T. Berlin, J. Chem. Soc. 1939, 493.

68b) S. A. Kandil und R. E. Dessy, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3027 (1966).

68c) E. H. White und A. A. F. Sieber, Tetrahedron Lett. 1967, 2713.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

Die Phenylgruppe in 11-Stellung beeinflusst die entfernteren Teile des Moleküls nur wenig. Ein über den üblichen Frequenzbereich (4000 Hz) aufgenommenes Spektrum ließ zunächst nur 12 Signale erkennen. Erst ein gespreiztes Spektrum (Frequenzbereich 1250 Hz) erbrachte ein genügend großes Auflösungsvermögen (21 Peaks) und bewies die unsymmetrische Struktur des Moleküls. Bei tiefstem Feld adsorbieren die den Phenylsubstituenten verknüpfenden quartären C-Atome ( $\delta = 141,04$ ;  $138,63$ ). Die übrigen Resonanzen erstrecken sich über einen geringen ppm-Bereich ( $\Delta = 40,63$ ) und spiegeln den Charakter des Dibenz[a,c]anthracens als alternierenden benzoiden Kohlenwasserstoffs wider <sup>24</sup>).

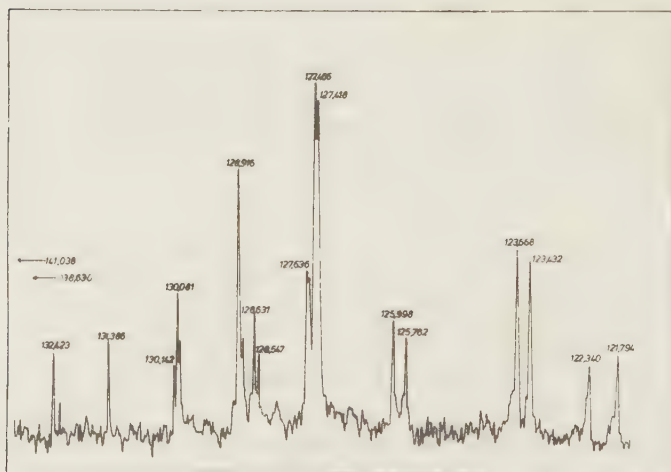


Abb. 52.  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (82) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

Massenspektrum

Neben  $M^+ = 354$  (Basispeak) und den Ionen  $M-n\text{H}$  ( $n = 1-6$ ) sind nur noch die entsprechenden doppelt geladenen Ionen vertreten.

# IR-Spektrum

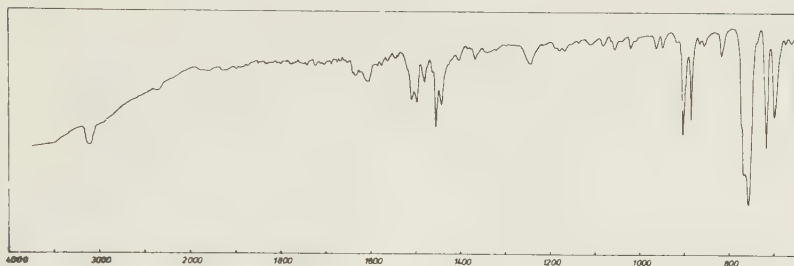


Abb. 53. IR-Spektrum von (82) (KBr)

|          |                                   |
|----------|-----------------------------------|
| 905, 890 | isolierte aromatische H-Atome     |
| 820      | 2 benachbarte aromatische H-Atome |
| 760      | 1,2-disubstituierter Aromat       |
| 700      | monosubstituierter Aromat         |

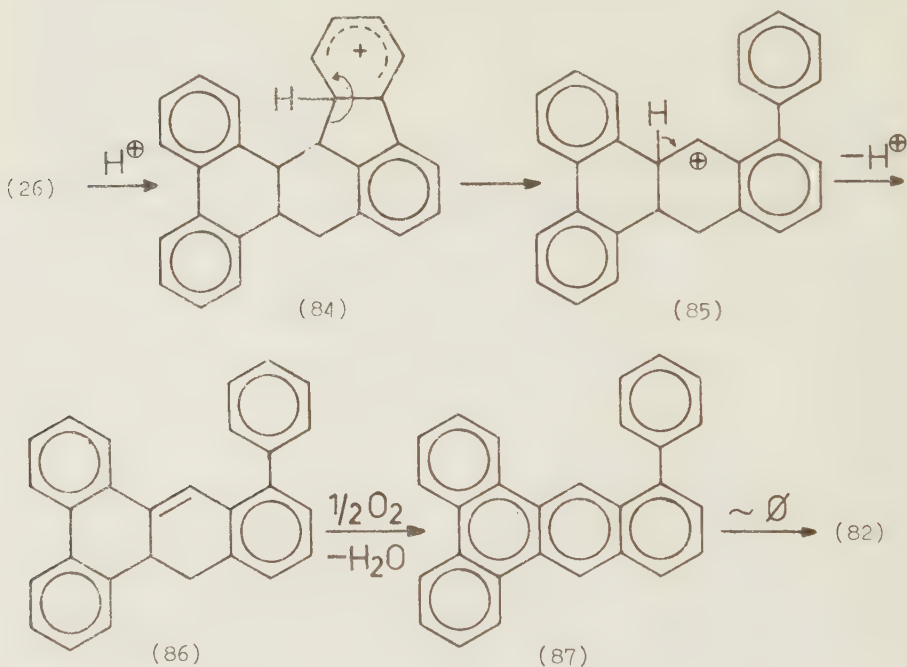
## Reaktionsmechanismus <sup>69)</sup>

Das System  $\text{HCl}/\text{AlCl}_3$  ist eine starke Brønstedt-Säure und protoniert den Aromaten an C-16d. ( $\text{HCl}$  entsteht durch Hydrolyse von  $\text{AlCl}_3$ . Es wurde mit ungetrocknetem Benzol gearbeitet. Bei der Reaktion selbst entsteht ebenfalls Wasser.) Unter Öffnen des relativ gespannten Fünfrings entsteht das Carbeniumion (85) welches sich durch Protonenabgabe zum Dihydroaromaten (86) stabilisiert. Bis hierher stellt die Reaktion die Umkehrung einer Friedel-Crafts-Alkylierung dar. Unter dem Einfluß von

69a) A. T. Balaban und C. T. Nenitzescu in G. A. Olah:  
"Friedel-Crafts and Related Reactions" II Band 2,  
S. 979.

69b) F. A. Vingiello und C. S. Menon, Proceedings of the  
Louisiana Academy of Sciences 36, 9, December 1973.

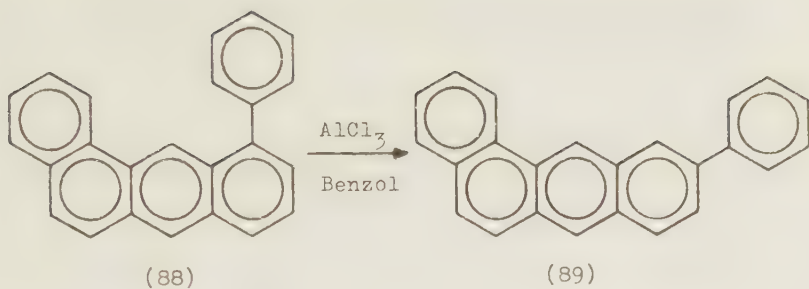
$\text{AlCl}_3$  und Luftsauerstoff wird (86) zum 10-Phenyl-dibenz[a,c]-anthracen (87) oxidiert. ( $\text{AlCl}_3$  ist ein starker Dehydrierungskatalysator für Hydroaromaten<sup>70c</sup>.) Vermutlich nach erneuter Protonierung an C-10, Wanderung der Phenylgruppe in die 11-Stellung und Protonenabgabe entsteht das Endprodukt (82).



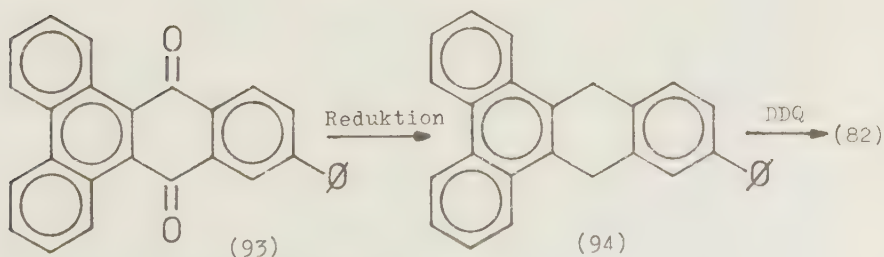
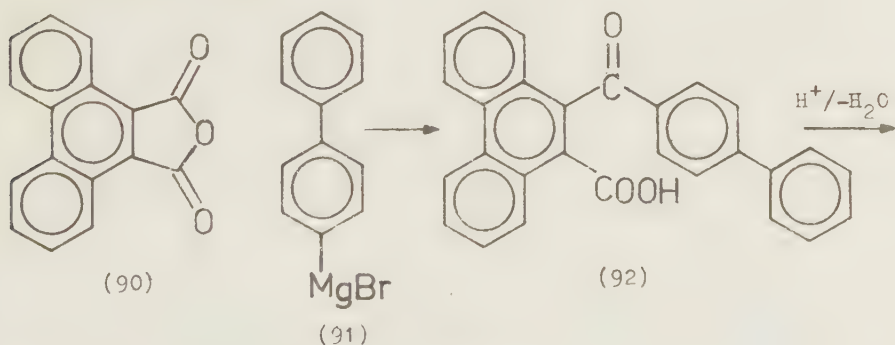
Zum letzten Reaktionsschritt ist zu bemerken, daß sich auch das verwandte 8-Phenyl-benz[a]anthracen (88) mit Benzol/ $\text{AlCl}_3$  zum 9-Phenyl-Derivat (89) isomerisiert<sup>68b</sup>).

70a) R. Scholl und C. Seer, Chem. Ber. 55, 330 (1922).

70b) L. Ruzicka und H. Hösl, Helv. Chim. Acta 17, 470 (1934).



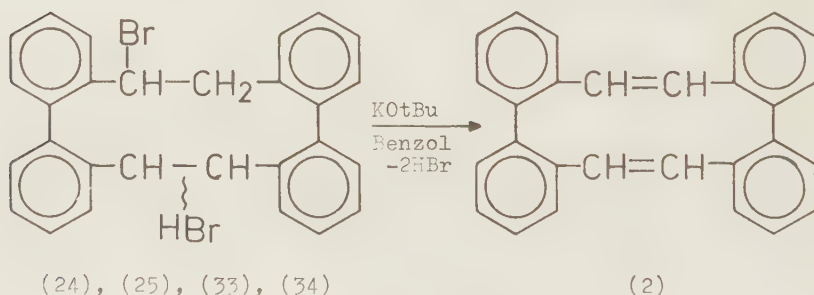
Eine Überprüfung des Strukturvorschlags für (82) sollte durch eine Vergleichssynthese aus den leicht zugänglichen Ausgangsstoffen Phenanthren-9,10-dicarbonsäureanhydrid (90)<sup>71)</sup> und 4-Brom-diphenyl möglich sein:



71) C. Weizmann, E. Bergmann und T. Berlin, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1331 (1938).

9. Bromwasserstoffabspaltung aus den Dibromiden unter E<sup>2</sup>-Bedingungen

Nachdem die Bromwasserstoffabspaltung aus den transoiden Dibromiden (24) und (25) unter Solvolysebedingungen zum Polycyclus (26) führt, schien es interessant, die Eliminierung unter E<sup>2</sup>-Bedingungen zu untersuchen. Hierzu wurde das Bromidgemisch (24)/(25) über Nacht bei Raumtemperatur in Benzol mit Kalium-tertiärbutanolat gerührt. Es entstand in 45% Ausbeute das E,E-Diolefin (2a). Die Verbindung (26) konnte nicht nachgewiesen werden. Unter Bedingungen, die Carbokationen nicht stabilisieren, verläuft die Eliminierung also ohne transannuläre Reaktion.



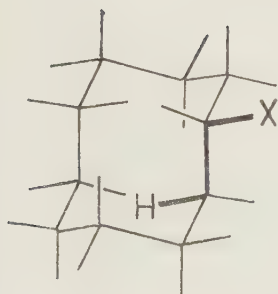
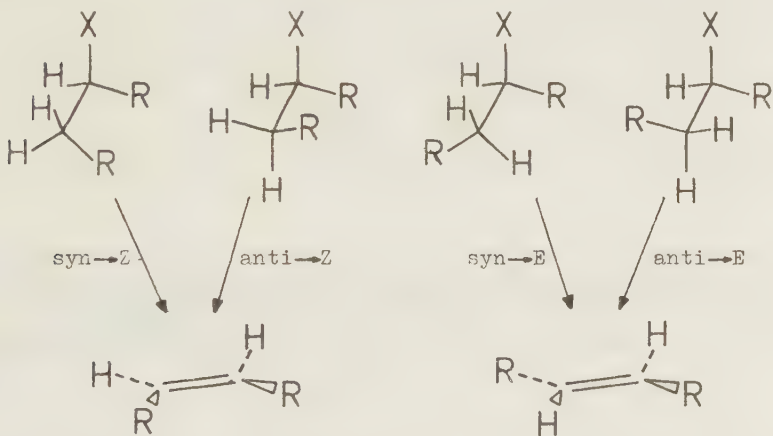
Die cisoiden Dibromide reagieren bei Raumtemperatur nicht mit Kalium-tertiärbutanolat. Erst durch mehrtägiges Erhitzen in Benzol ließ sich eine HBr-Abspaltung erreichen. Es entstand kein sterisch einheitliches Produkt:

Bei (33) wurde ein 2:1-Gemisch aus Z,Z- und E,E-Diolefin (2b) bzw. (2a) erhalten (Ausbeute an Rohprodukt 52%).

(34) (Mesoform) ergab ein Gemisch aus Z,Z- und wenig Z,E-Diolefin (2b) bzw. (2c) (Verhältnis ca. 4:1; (2c) wurde anhand der charakteristischen Lösungsmittelabhängigkeit der olefinischen Protonen im <sup>1</sup>H-NMR identifiziert; die Ausbeute wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge an Ausgangsverbindung nicht bestimmt).

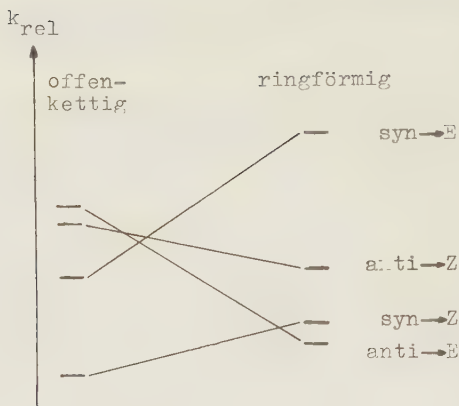
In diesem Zusammenhang muß auf die Untersuchungen von Sicher über Eliminierungsreaktionen an Cycloalkylderviaten mittlerer Ringgröße eingegangen werden.<sup>72)</sup>

Für E<sup>2</sup>-Eliminierungen, die als anti- oder syn-Prozesse ablaufen können, stehen einem Molekül vom Typ R-CH<sub>2</sub>-CHX-R folgende Reaktionsmöglichkeiten offen:



Während bei offenkettigen Verbindungen die Wege anti→E und anti→Z bevorzugt beschritten werden, ist bei Ringen mittlerer Größe (Base/Solvens-System KOtBu/Benzol) die syn→E-Eliminierung weitaus am günstigsten. anti→Z rangiert hier an letzter Stelle (vgl. Schema 2.). Als Grund hierfür wird angenommen, daß bei mittleren Ringen das β-H-Atom in anti-Stellung zur Abgangsgruppe durch den Rest des

Moleküls vor einem Zutritt der Base abgesichert ist. Die syn-Eliminierung erlangt auf diese Weise relativ einen Vorsprung.



Schema 2. Relativgeschwindigkeiten der  $E^2$ -Reaktion von offenkettigen und ringförmigen Halogenalkanen;  
Base/Solvens-System: KOtBu/tBuOH; Ringverbindungen: Cyclodecan-Derivate <sup>73)</sup>

Diese Erkenntnisse lassen sich ohne Schwierigkeiten auf die oben beschriebenen  $E^2$ -Dehydrobromierungen übertragen. Die sterischen Effekte, die den anti-Prozeß bei mittleren Ringen benachteiligen, dürften bei den Derivaten von (1) durch den abschirmenden Einfluß der Benzolringe sogar noch stärker ausgeprägt sein.

Der günstige syn $\rightarrow$ E-Prozeß kann nur bei den transoiden Dibromiden (24) und (25) ablaufen. Er führt zum E,E-Diolefin (2a). Bei den cisoiden Isomeren ist eine zweifache syn $\rightarrow$ E-Eliminierung ohne vorherige Konfigurationsumkehr an einer

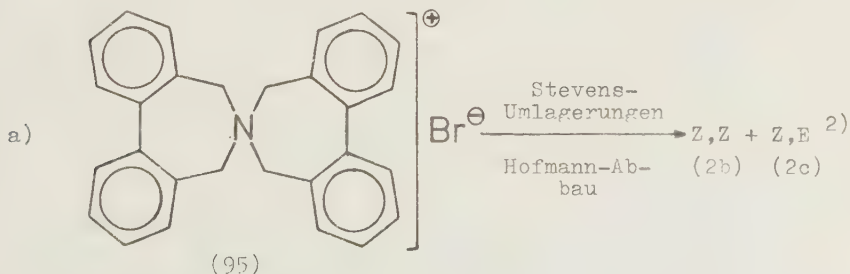
72) Übersichtsartikel: J. Sicher, Angew. Chem. 84, 177 (1972).

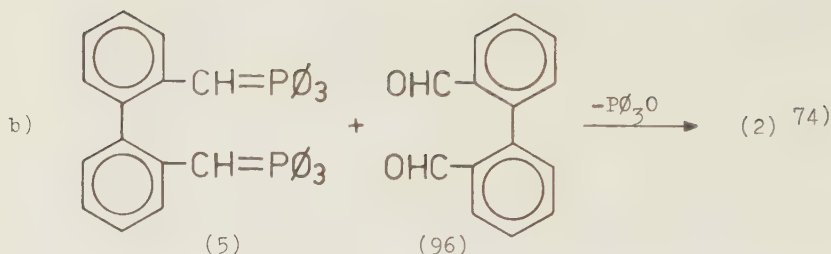
73) J. Sicher, G. Jan und M. Schlosser, Angew. Chem. 83, 1012 (1971).

Biphenyleinheit nicht möglich. Für die anti→Z-Reaktion müssen zwei Protonen aus der inneren Sphäre des Moleküls abgespalten werden. Bei syn→Z ist wiederum die sterisch ungünstige ekliptische Anordnung der Arylgruppen erforderlich (vgl. 5.3.). Die im Vergleich zu den transoiden Isomeren geringe Reaktionsbereitschaft wird also verständlich. Um trotzdem eine HBr-Abspaltung zu erzwingen werden drastische Reaktionsbedingungen erforderlich, die eine einfache Deutung des Reaktionsverlaufs nicht mehr erlauben.

10. Eine neue Synthese von E,E- und Z,Z-Tetrabenzo[a,c,g,i]-cyclododecen

Für die in Kapitel 7. und 8. beschriebenen Isomerisierungsversuche wurden größere Mengen der E,E- und Z,Z-Diolefine (2a) bzw. (2b) benötigt. Die bekannten Synthesen dieser Verbindungen verlaufen mit geringen Ausbeuten und meistens nicht stereospezifisch:





- c) Wasserabspaltung aus den Alkoholen (49a) bzw. (50) mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin<sup>10)</sup>.

Es wurde deshalb versucht, (2) auf einem neuen Weg darzustellen. (Die im vorhergehenden Kapitel gezeigte Möglichkeit zur Synthese von (2a) und (2b) war zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt).

Als günstig zur Darstellung ähnlicher Ringsysteme, speziell von Cyclophanen, hat sich in letzter Zeit der Weg über cyclische Thioäther mit anschließender Ringverengung unter Extrusion des Schwefels erwiesen<sup>75)</sup>.

74) Über die Wittig-Reaktion wurde (2) von mehreren Arbeitskreisen dargestellt. Eine Übersicht gibt:

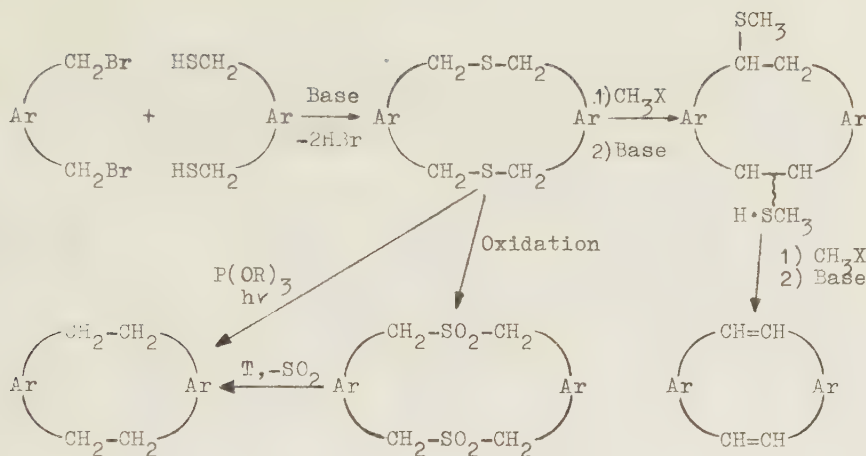
K. P. C. Vollhardt, *Synthesis* 1975, 765.

75) Übersichtsartikel:

a) P. Neumann und F. Vögtle, *Chemiker Ztg.* 98, 138 (1974).

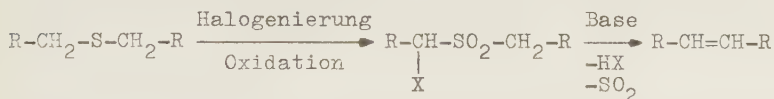
b) P. Neumann und F. Vögtle, *Chemiker Ztg.* 99, 308 (1975).

c) F. Vögtle und P. Neumann, *Synthesis* 1973, 85.



Schema 3. Möglichkeiten zur Darstellung von Cyclophanen über Thioäther

Eine weitere Methode zur Umwandlung der C-S-C -Gruppierung in ein Olefin stellt die Ramberg-Bäcklund-Reaktion dar <sup>76)</sup>:

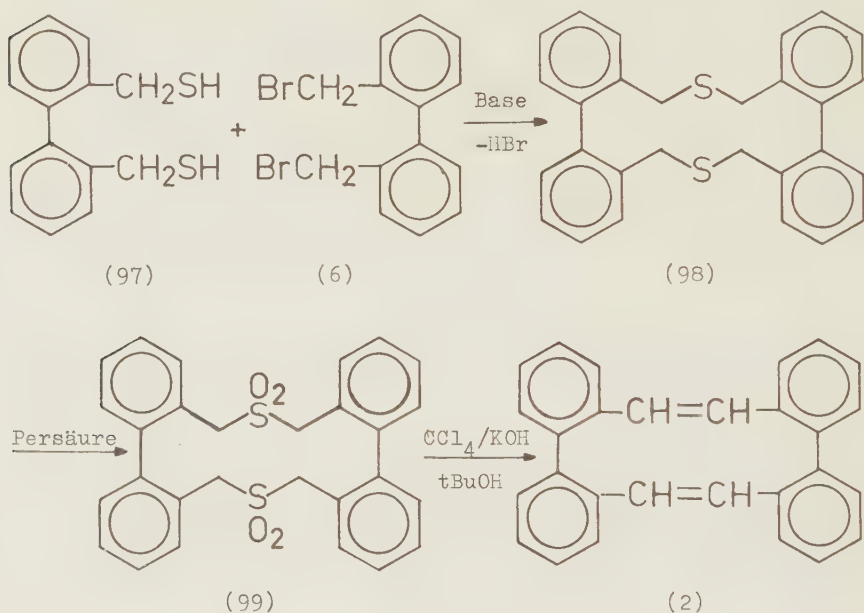


Nach der Variante von Meyers <sup>77)</sup>, bei der Sulfone vom Typ  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}$  mit einem Gemisch von  $\text{CCl}_4$ , Tertiärbutanol und festem KOH behandelt werden, lassen sich Halogenierung und  $\text{HX}/\text{SO}_2$ -Abspaltung in einem Schritt durchführen.

76) Übersichtsartikel:

- L. A. Paquette, Acc. Chem. Res. **1**, 209 (1968).
- L. A. Paquette in "Mechanisms of Molecular Migrations" Vol. 1, Herausgeber: B. S. Thyagarajan, New York 1968.

Da diese Methode den geringsten experimentellen Aufwand erfordert und die sterischen Verhältnisse für die Reaktion günstig erschienen, wurde versucht, (2) auf folgendem Weg darzustellen <sup>78)</sup>:



#### 10.1. Darstellung von 2,2'-Bis-(mercaptomethyl)-biphenyl

Das Mercaptan (97) <sup>79)</sup> wurde aus dem entsprechenden Dibromid (6) über das Isothiuroniumsalz dargestellt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

77a) C. Y. Meyers, A. M. Malte und W. S. Matthews, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7501 (1969).

77b) C. Y. Meyers, W. S. Matthews, A. J. McCollum und J. C. Branca, Tetrahedron Lett. 1974, 1105.

78) H. J. Bestmann und W. Schaper, Tetrahedron Lett. 1975, 3511.

( $\text{CDCl}_3$ ) bilden die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die durch die behinderte Rotation um die Biphenylachse diastereotop werden, zusammen mit dem SH-Proton ein ABX-System.

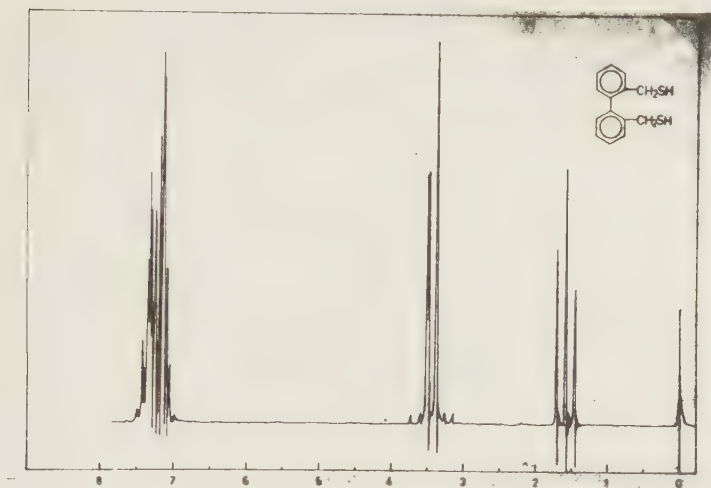


Abb. 54. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (97) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

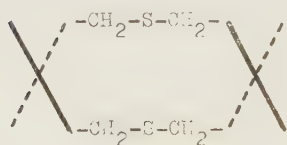
#### 10.2. Tetrabenzo[c,e,i,l][1,8]dithiacyclotetradecan (98)

Zur Darstellung des Thioäthers (98) wurde eine Lösung von Mercaptan (97) und Bromid (6) (Molverhältnis 1:1) in Benzol/Äthanol unter Anwendung des Verdünnungsprinzips zu einer Lösung von  $\text{NaOH}$  in Äthanol getropft. Nach der Aufarbeitung wurde in 64% Ausbeute ein Gemisch zweier Verbindungen im Verhältnis 3:1 erhalten, das sich durch fraktionierende Kristallisa-

79) A. Lüttringhaus, U. Hess und H. J. Rosenbaum, *Z. Naturforschung* **22b**, 1296 (1967).

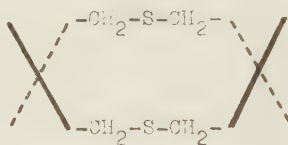
tion weitgehend auftrennen ließ. Die weiteren Untersuchungen ergaben, daß es sich um Konformationsisomere des Thioäthers (98) handelt.

Durch Chromatographie an Cellulosetriacetat ließen sich vom Hauptprodukt (98a) zwei aktive Fraktionen mit den Drehwerten  $[\alpha]_{365}^{25} = -7,31^{\circ}$  und  $[\alpha]_{365}^{25} = +3,36^{\circ}$  erhalten. (98a) stellt also das Racemat (RR, SS), das Nebenprodukt (98b) die Mesoform (RS) dar.



(98a)

(Sym.  $D_2$ )



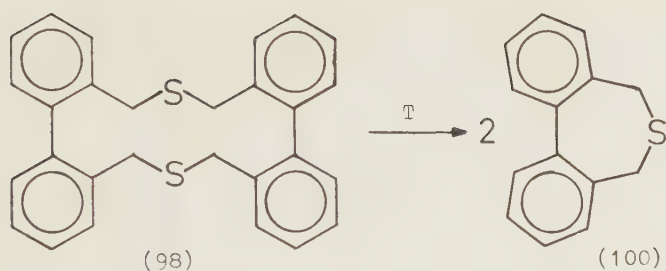
(98b)

(Sym.  $C_{2h}$ )

Das Racemat (98a) schmilzt scharf bei  $240^{\circ}$ . Kristalle der Mesoform (98b) werden beim Aufheizen amorph, erweichen ab  $220^{\circ}$  und schmelzen unscharf von  $230-240^{\circ}$ . Bringt man eine Probe der Mesoform in den auf  $200^{\circ}$  vorgeheizten Apparat, so schmilzt die Substanz, erstarrt wieder und schmilzt bei  $230-240^{\circ}$  erneut. Durch trockenes Erhitzen (1 Stunde,  $200-210^{\circ}$ ) läßt sich (98b) vollständig in das Racemat (98a) umwandeln.

Beim Versuch, die Gleichgewichtseinstellungen in Lösung zu untersuchen (Diphenyläther,  $150^{\circ}$ ), trat bei beiden Isomeren Zerfall zum bekannten 5,7-Dihydro-2-dibenzo[c,e]thienin (100)  $^{80)}$  ein.

Auch als, um die Isomerentrennung zu umgehen und das Racemat (98a) rein zu erhalten, das Rohprodukt (98a/98b) der Ringschlußreaktion trocken erhitzt wurde, konnte nur das Zersetzungsprodukt (100) erhalten werden. Wahrscheinlich wird die Fragmentierung durch Verunreinigungen (Säurespuren ?) katalysiert.



# $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

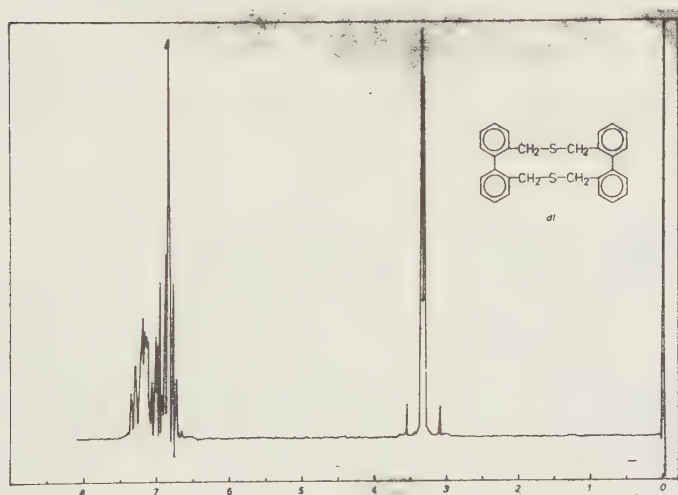


Abb. 55. 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Racemats (98a) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit TMS als internem Standard

80) W. E. Truce und D. P. Emrick, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6130 (1956).

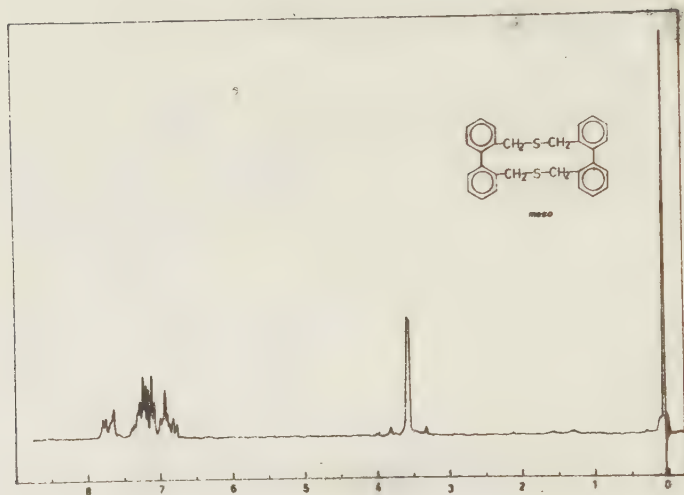


Abb. 56. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Mesoform (98b) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

Die Resonanzen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind lösungsmittelabhängig: Das Racemat (98a) zeigt in  $\text{CDCl}_3$  ein Singulett bei  $\delta = 3,30$ , in Benzol das zu erwartende AB-System (symmetrisch zu  $\delta = 3,30$ ;  $J_{\text{AB}} = 12\text{ Hz}$ ). Bei der Mesoform tritt in Benzol ein Singulett auf ( $\delta = 3,50$ ), in  $\text{CDCl}_3$  jedoch ein AB-System (symmetrisch zu  $\delta = 3,50$ ;  $J_{\text{AB}} = 12\text{ Hz}$ ). Die zu den  $\text{CH}_2$ -Gruppen ortho-ständigen aromatischen Protonen sind hier deutlich nach tieferem Feld verschoben.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Die sechs Signale der nicht äquivalenten aromatischen H-Atome besitzen für beide Isomeren gleiche Resonanzfrequenzen. Ein Unterschied zwischen (98a) und (98b) besteht lediglich beim Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppen, auf die sich verständlicherweise die unterschiedliche Konformation am stärksten auswirkt. Der Vergleich mit dem Spektrum des 5,7-Dihydro-dibenzo[c,e]thievin (100) zeigt keine Besonderheiten. (Daten im experimentellen Teil).

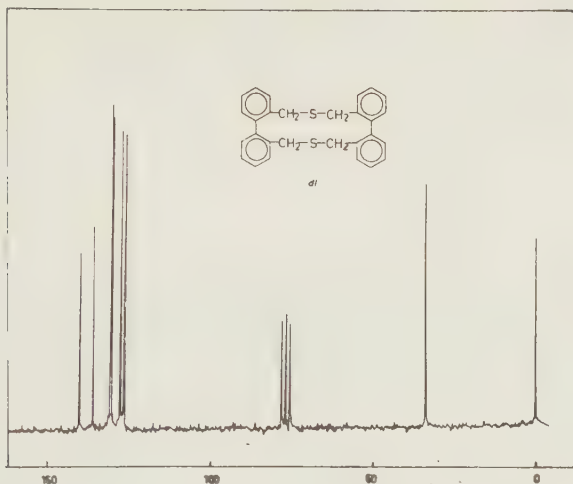
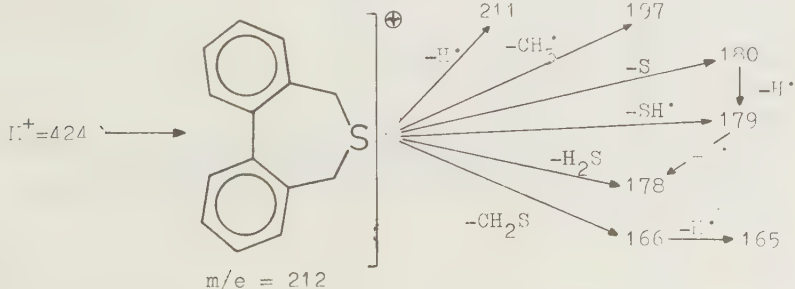


Abb. 55.  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Racemats (98a) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

= 139,76; 135,55 (quartäre arom. C)  
 130,33; 129,94; 127,27; 126,22 (tertiäre arom. C)  
 33,73 ( $\text{CH}_2$ )

### Massenspektren

Neben  $\text{M}^+=424$  treten bei beiden Isomeren die gleichen Bruchstücke auf. Durch symmetrische Spaltung entsteht das Ion 212 welches weiter zerfällt:



### IR-Spektren

Racemat (98a): 760 1,2-disubstituierter Aromat

Mesoform (98b): 740, 715 1,2-disubstituierter Aromat

### 10.3. Oxidation der Thioäther

Die Thioäther (98a) bzw. (98b) ließen sich mit m-Chlorperbenzoesäure in Chloroform nahezu quantitativ zu den diastereomeren Sulfonen ( (99a) = Racemat; (99b) = Mesoform) oxidieren. In etwas geringerer Ausbeute gelingt die Reaktion auch mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Eisessig.

Beide Isomeren schmelzen beim Erhitzen auf  $350^\circ$  nicht. Bringt man jedoch eine Probe der Mesoform in den auf  $300^\circ$  vorgeheizten Apparat, so schmilzt (99b), erstarrt wieder und läßt sich anschließend wieder ohne zu schmelzen auf  $350^\circ$  erhitzen.

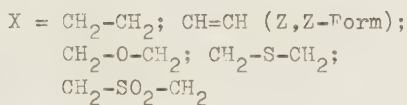
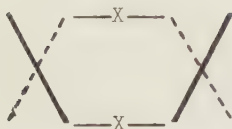
Im Gegensatz zu den Thioäthern läßt sich ein Gemisch aus den Diastereomeren durch trockenes Erhitzen ( $250^\circ$ , 2Stunden) einheitlich in das Racemat (99a) überführen.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Das Racemat zeigt in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ein AB-System für die  $\text{CH}_2$ -Protonen ( $\text{CDCl}_3$ : zentriert bei  $\delta = 3,95$ ;  $J_{\text{AB}} = 14 \text{ Hz}$   $\text{CF}_3\text{COOH}$ : zentriert bei  $\delta = 4,35$ ;  $J_{\text{AB}} = 14 \text{ Hz}$ ). Bei der Mesoform ist in diesen Lösungsmitteln nur ein Singulett erkennbar. Eine Messung in Benzol, welches auf Grund seines Anisotropieeffekts eventuell eine Aufspaltung in das zu erwartende AB-System bewirkt hätte, war auf Grund der geringen Löslichkeit von (99b) nicht möglich.

Die zu den  $\text{CH}_2$ -Gruppen ortho-ständigen Protonen sind bei der Mesoform wieder nach tiefem Feld verschoben. Dieser Effekt tritt bei allen Mesoformen von Verbindungen des folgenden

Typs auf:



Beim Sulfon (99b) ist diese Erscheinung auf Grund des Anisotropieeffekts der  $\text{SO}_2$ -Gruppe am deutlichsten zu beobachten. Bei noch unbekannten Verbindungen dieser Reihe ( $X = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2$ ) könnte damit (neben der chromatographischen Methode) eine Möglichkeit gegeben sein, auf einfache Weise zwischen Racemat und Mesoform zu unterscheiden.

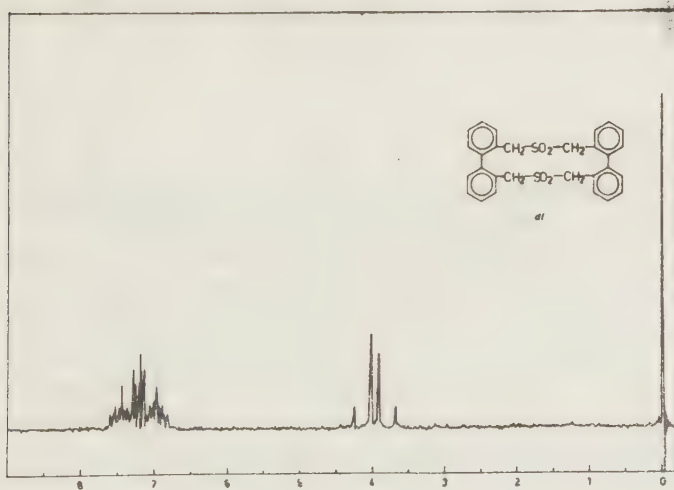


Abb. 56. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Racemats (99a) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

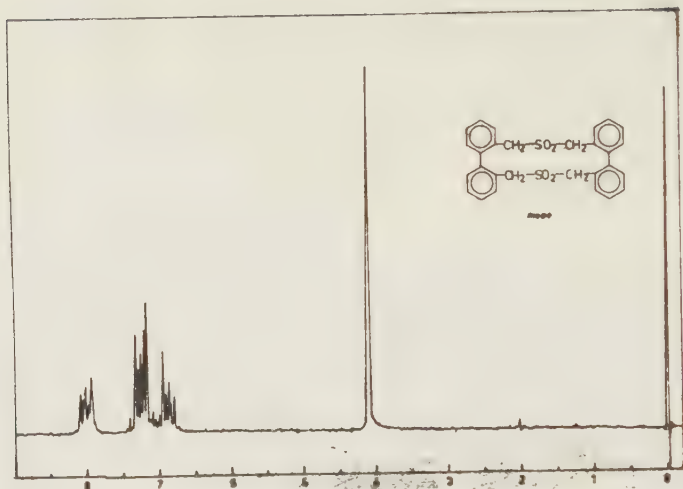
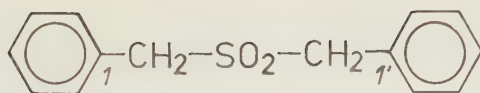
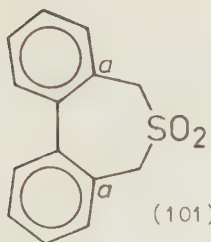


Abb. 57. 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Mesoform (99b) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Bei beiden Isomeren treten erwartungsgemäß sieben Resonanzsignale auf. Als Besonderheit fällt auf, daß die die  $\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2$ -Gruppen tragenden quartären aromatischen C-Atome bei höherem Feld adsorbieren als die tertiären (Racemat:  $\delta = 126,61$ ; Mesoform:  $\delta = 125,07$ ). Daß dies nicht auf sterische Einflüsse zurückzuführen ist, zeigt der Vergleich mit dem Sulfon (101)<sup>80)</sup> und Dibenzylsulfon (102), bei welchen die entsprechenden C-Atome bei ähnlichen  $\delta$ -Werten adsorbieren. (Die vollständigen  $^{13}\text{C}$ -Daten aller Sulfone finden sich im experimentellen Teil.)



C<sub>a</sub>:  $\delta = 128,16$

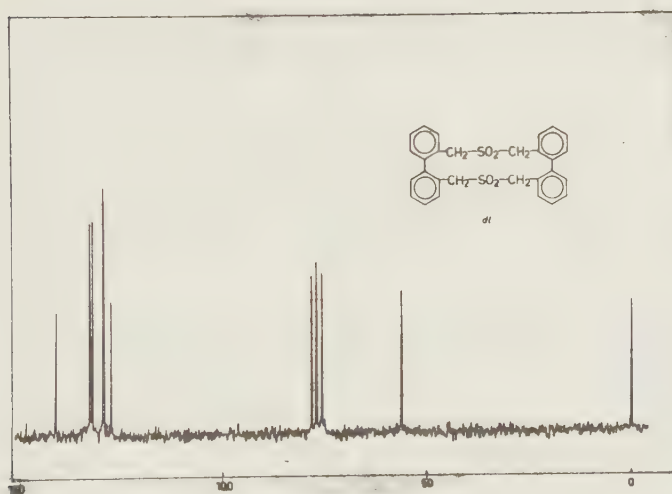


Abb. 58.  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Racemats (99a) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

$\delta = 139,90; 126,61$  (quartäre arom. C)  
 131,73; 131,01; 128,49; 128,39 (tertiäre arom. C)  
 56,19 ( $\text{CH}_2$ )

### Massenspektren

Die Massenspektren der Isomeren sind gleich.  $M^+ = 488$  ist sehr schwach. Durch  $SO_2$ -Abspaltung entstehen die Ionen  $m/e = 424$  (schwach) und  $m/e = 360$  (stark). Die übrigen Fragmente  $m/e = 193, 180, 179$  (Basispeak),  $178, 165$  stellen Zerfallsprodukte des Kohlenwasserstoffs (1) ( $M^+ = 360$ ) dar.

### IR-Spektren

Beide Isomeren: 1320, 1120 (Sulfon-Gruppe)  
770, 750 (1,2-disubst. Aromat)

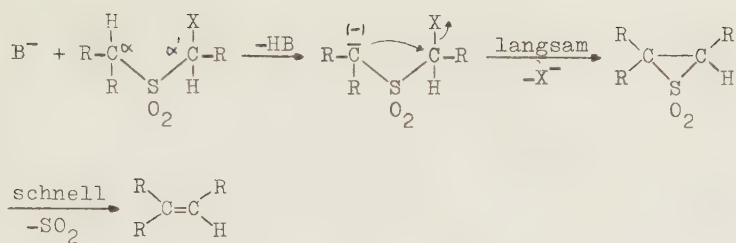
### 10. 4. $SO_2$ -Abspaltung aus den Sulfonen

Die diastereomeren Sulfone (99a) und (99b) wurden in  $CCl_4$ /Tertiärbutanol (9:1) suspendiert und mit pulverisiertem KOH versetzt.

- Im Falle des Racemats (99a) entstand in 94% Ausbeute fast analysenreines E,E-Diolefin (2a).
- Aus der Mesoform (99b) läßt sich in 70% Ausbeute das Z,Z-Diolefin (2b) isolieren.

Das NMR-Spektrum der Rohprodukte zeigt, daß die Olefine ohne Anteil des jeweils anderen Doppelbindungsisomeren entstehen. Auch das Z,E-Isomere (2c) wurde nicht gefunden.

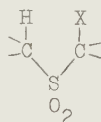
Um die Gründe für diese, auf den ersten Blick überraschende Stereospezifität verstehen zu können (bedenkt man vor allem die drastischen Bedingungen der Meyers'schen Variante), wird kurz auf den Mechanismus der Ramberg-Bäcklund-Reaktion eingegangen <sup>76)</sup>.



Die Reaktion wird durch schnelle reversible Abspaltung eines Protons eingeleitet. Deuteriummarkierungsversuche haben ergeben, daß die Carbanionbildung sowohl in  $\alpha$ - als auch  $\alpha'$ -Position zur  $\text{SO}_2$ -Gruppe eintritt. Eine Möglichkeit zur Weiterreaktion ergibt sich aber nur für das  $\alpha$ -Anion. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt verdrängt das  $\alpha$ -Halosulfonylcarbanion intramolekular in einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion das Halogen und bildet ein Episulfon, welches unter den Reaktionsbedingungen nicht faßbar ist und in ein Alken und  $\text{SO}_2$  zerfällt.

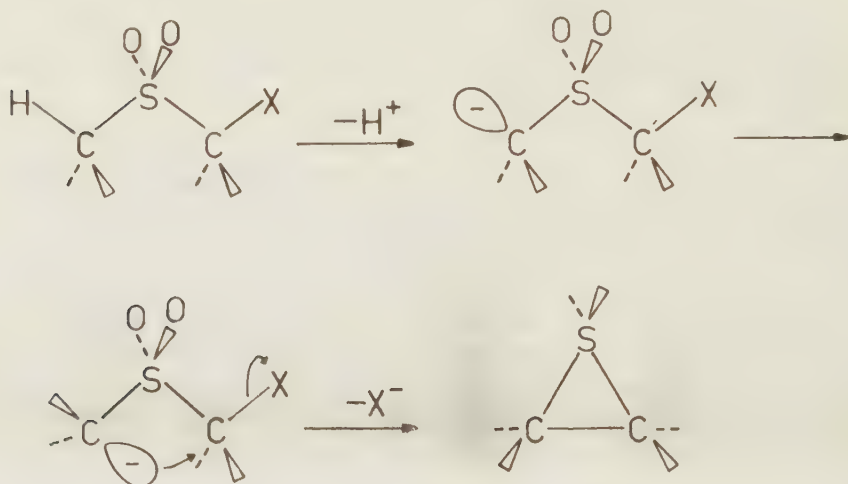
Die Stereochemie wird im allgemeinen durch die Episulfonbildung bestimmt: Daß eine 1,3-Eliminierung stattfinden kann stellt ganz definierte Ansprüche an die Molekülkonformation. Das abzuspaltende Proton und das austretende Halogenid müssen in Bezug auf die  $\text{SO}_2$ -Gruppe eine W-Konformation einnehmen <sup>81)</sup>.

81) Über andere Konformationen, aus denen 1,3-Eliminierungen denkbar sind, z.B. U-Konformation



vgl. A. Nickon und H. Werstiuk, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3914 (1967).

Proton und Halogen sind von den Sauerstoffatomen der Sulfon-  
gruppe flankiert. Die HX-Abspaltung verläuft unter doppelter  
Inversion <sup>82)</sup>.

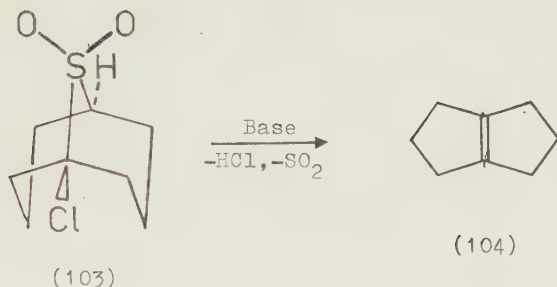


Diese stereochemischen Voraussetzungen spiegeln sich im Reak-  
tionsverhalten cyclischer Sulfone wider: So läßt sich z.B. der  
Bicyclus (103), in dem die W-Konformation durch das Molekül-  
gerüst vorgegeben ist, in 81% Ausbeute in den Kohlenwasser-  
stoff (104) überführen <sup>83)</sup>.

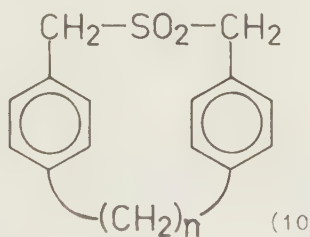
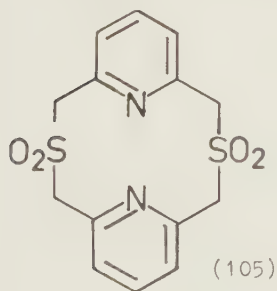
82) Diese Darstellung ist etwas vereinfacht. Zum genauen ste-  
rischen Verlauf und zum Verhältnis von cis : trans Epi-  
sulfon bei der Ramberg-Bäcklund-Reaktion offenkettiger  
 $\alpha$ -Halogensulfone vgl. 76) und:

a) L. A. Paquette und L. S. Wittenbrook, J. Amer. Chem.  
Soc. 90, 6783 (1968).

b) F. G. Bordwell und E. Doomes, J. Org. Chem. 39, 2526  
(1974).



Dagegen scheiterten die Versuche, aus den Verbindungen (105) <sup>84)</sup> und (106) <sup>85)</sup> die entsprechenden Cyclophane darzustellen offensichtlich daran, daß es den Molekülen nicht möglich ist, die zur 1,3-Eliminierung nötige W-Konformation einzunehmen.



(106)  $n = 3, 4$

(107)  $n = 5-10$

83a) E. J. Corey und E. Block, J. Org. Chem. 34, 1233 (1969).

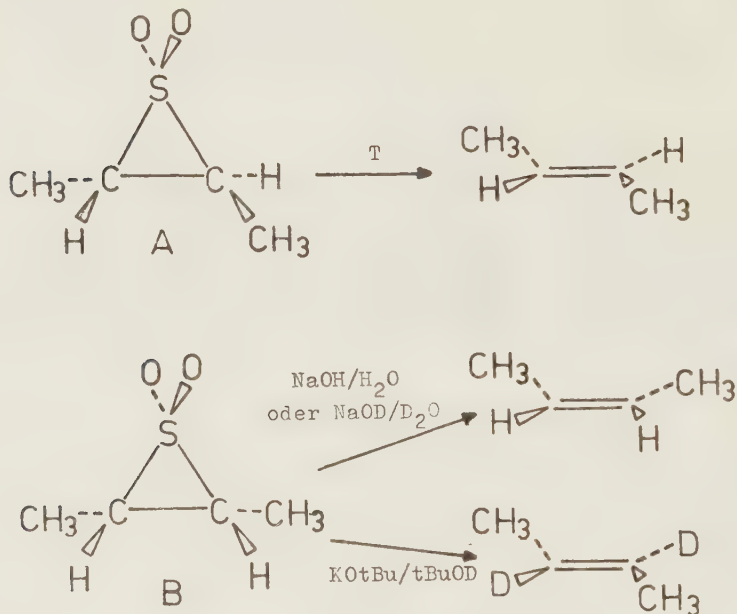
83b) L. A. Paquette und R. W. Houser, J. Amer. Chem. So. 91, 3870 (1969).

vgl. auch: F. G. Bordwell und E. Doomes, J. Org. Chem. 39, 2531 (1974).

84) H. J. J-B. Martel und M. Rasmussen, Tetrahedron Lett. 1971, 3834.

Mit steigender Ringgröße wächst jedoch die konformative Beweglichkeit, so daß sich aus den Sulfonen (107) die Cyclophane in 18-52% Ausbeute synthetisieren ließen <sup>85)</sup>.

Der dritte Reaktionsschritt, der Zerfall des Episulfons, verläuft im allgemeinen stereospezifisch:



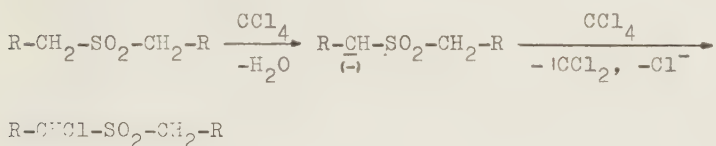
Mit NaOD/D<sub>2</sub>O trat bei B kein H/D-Austausch vor dem Zerfall des Episulfons ein. Anders liegen die Verhältnisse bei Einwirkung starker Basen: Führt man die Zersetzung von B in

85) S. E. Potter und I. O. Sutherland, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1973, 520.

vgl. auch: E. Doomes und R. M. Beard, Tetrahedron Lett. 1976, 1243.

Gegenwart von  $\text{KOTBu}$  in  $\text{tBuOD}$  durch, so erhält man überwiegend das di-deuterte E-Olefin. Die  $\alpha$ -H-Atome epimerisieren vor dem Zerfall und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen cis- und trans- $\alpha$ -Sulfon ein. Ist die Acidität der  $\alpha$ -Protonen durch Substituenten, z.B. Phenylgruppen, erhöht, so genügen bereits schwächere Basen zur Epimerisierung. Dies ist auch der Grund, daß sich unter den stark basischen Bedingungen der Variante von Meyers aus den Sulfonen vom Typ  $\text{Ar-CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-Ar}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$  <sup>77a</sup>),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  <sup>84</sup>) ausschließlich das E-Olefin bildet.

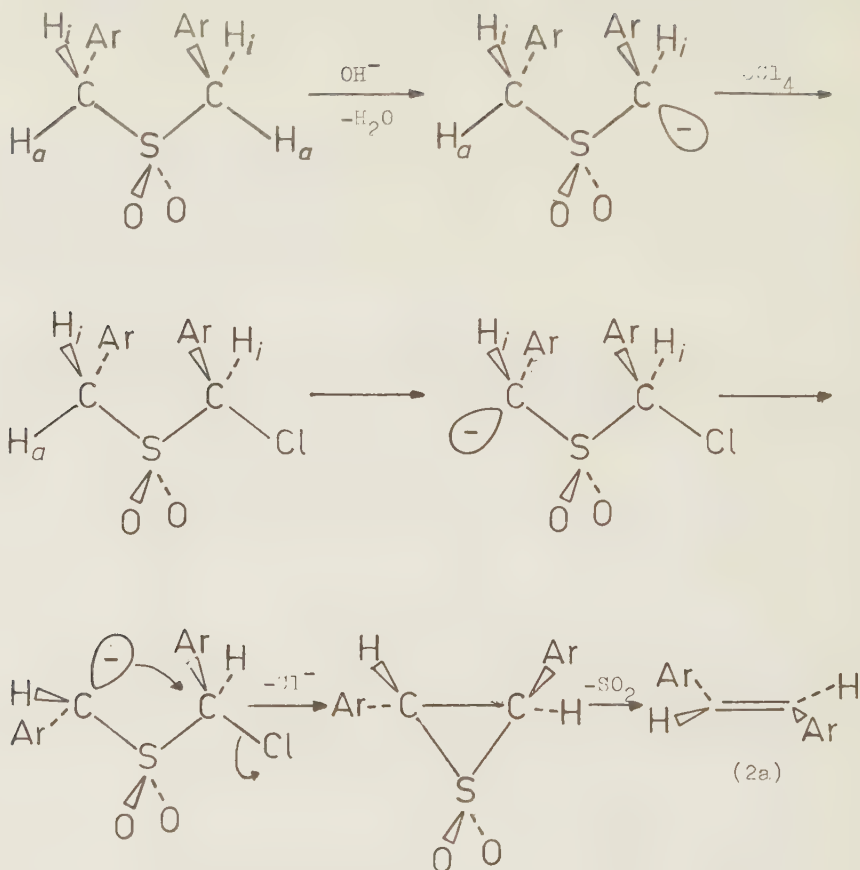
Bei der Methode von Meyers muß noch die Chlorierung des Sulfons betrachtet werden. Man nimmt an, daß sich zunächst ein  $\alpha$ -Sulfonylcarbanion bildet, welches dann durch  $\text{CCl}_4$  halogeniert wird.



Die Chlorierung ist hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die anschließende 1,3-Eliminierung erfolgt so schnell, daß keine Zweifach-Chlorierung eintritt.

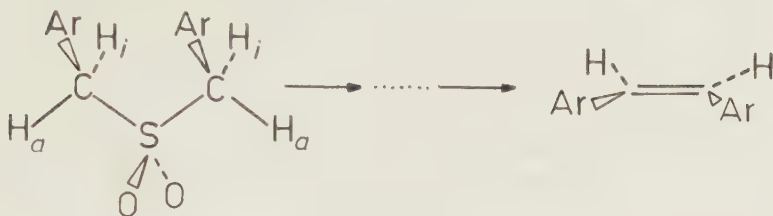
Vendet man diese Erkenntnisse auf die Umsetzung der Sulfone (99a) und (99b) an, so ergibt sich folgendes Bild:

a) Racemat (99a)



In Molekülmodellen sieht man, daß (99a) die Ausgangskonformation in idealer Weise einnehmen kann. Da die  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}_2-\text{Ar}$ -Gruppierung Teil eines Inversums ist und eine Umwandlung der diastereomeren Sulfone bei Raumtemperatur nicht erfolgt, ist die Racemat-Konformation des Ausgangsmoleküls fixiert. Entsprechend reagiert (99b) aus der meso-Konformation heraus zum Z-Olefin (2b).

b) Mesoform (99b)



Zu den einzelnen Schritten der obigen Reaktionsfolge müssen noch einige Anmerkungen gemacht werden:

1) Chlorierung der Sulfone:

Bei beiden Isomeren besteht die Möglichkeit, jeweils  $H_a$  oder  $H_i$  zu abstrahieren. Die Stereospezifität der Reaktion zeigt, daß nur  $H_a$  reagiert. Dies ist aus folgenden Gründen verständlich:

- Untersuchungen haben ergeben, daß in Sulfonen vom Typ  $R-CH_2-SO_2-R'$  bevorzugt dasjenige Proton abgespalten wird, das von den Sauerstoffatomen der  $SO_2$ -Gruppe flankiert wird <sup>(7a)</sup> (also  $H_a$ ).
- $H_i$  ragt in die innere Sphäre des Moleküls und ist deshalb gegen ein Angriff der Base abgeschirmt.

Die entstehenden Carbanionen sind in beiden Fällen chiral. Von H/D-Austauschversuchen ist bekannt, daß  $\alpha$ -Sulfonylcarbanionen relativ langsam epimerisieren <sup>(82a)</sup>. Es erscheint

- 
- 86) Bei offenkettigen Sulfonen ist die Einführung von Substituenten in  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Stellung zur  $SO_2$ -Gruppe nötig (z.B.  $CH_3$  statt  $H_i$ ) um zu Diastereomeren zu gelangen. 1,3-Eliminierungen verlaufen auch hier weitgehend stereospezifisch: vgl. 82a) und  
 F. G. Bordwell und B. B. Jarvis, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3585 (1973).

daher nicht unwahrscheinlich, daß die Chlorierung unter Konfigurationserhalt verläuft. Bei einem epimerisierten Carbanion müßte zudem die Chlorierung aus der durch den Rest des Moleküls abgeschirmten Richtung erfolgen.

## 2) Episulfonbildung

Das meso-Sulfon kann die W-Konformation nicht ganz so leicht einnehmen wie das Racemat. Dies schlägt sich in der etwas geringeren Ausbeute nieder.

## 3) Zerfall der Episulfone

Eine Epimerisierung des aus (99a) entstandenen trans-Episulfons wäre nur durch Konfigurationsänderung an einer Biphenyleinheit zu erreichen und tritt deshalb nicht ein. Bei (99b) wäre Epimerisierung an einem der beiden intermediär gebildeten cis-Episulfone möglich, ohne daß Konfigurationsumkehr an einer Biphenylachse nötig wäre. Als Reaktionsprodukt würde das Z,E-Diolefin (2c) resultieren, das ebenso wie das Z,Z-Isomere (2b) RS-Konfiguration besitzt. Daß dieser Vorgang nicht eintritt kann seinen Grund in einer Abschirmung der Episulfonprotonen durch das übrige Molekül haben, oder was wahrscheinlicher ist: das entstehende epimerisierte Episulfon, bzw. der dorthin führende Übergangszustand ist sterisch sehr ungünstig sodaß, anders als bei offenkettigen Verbindungen, keine Umlagerung eintritt.

## 10.5. Versuch zur Racematspaltung des E,E-Diolefins (2a)

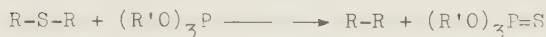
Das E,E-Diolefin (2a) ist chiral (Konfiguration: RR, SS).

Chromatographie an Cellulosetriacetat ergab zwei aktive Fraktionen mit den Drehwerten:

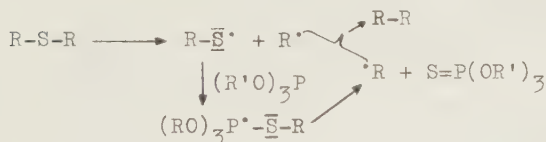
$$[\alpha]_{365}^{20} = +136,6^{\circ} \text{ und } [\alpha]_{365}^{20} = -25,0^{\circ}$$

11. Bestrahlung der diastereomeren Thioäther in Gegenwart von Trimethylphosphit

Corey und Block <sup>83a)</sup> konnten zeigen, daß sich Thioäther durch Bestrahlung in Gegenwart von Verbindungen des dreiwertigen Phosphors (z.B.  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ ) in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführen lassen:



Die Reaktion verläuft über Radikal-Zwischenstufen:



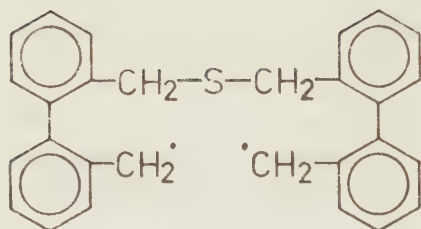
Im Arbeitskreis von Boekelheide <sup>87)</sup> sowie von Bruhin und Jenny <sup>88)</sup> wurde diese Methode auf die Synthese von [2,2]-Cyclophanen übertragen.

Von einer Bestrahlung der diastereomeren Thioäther (98a) und (98b) sollte sich eine zusätzliche Bestätigung der in Kapitel 10.2. getroffenen Strukturzuordnung gewinnen lassen.

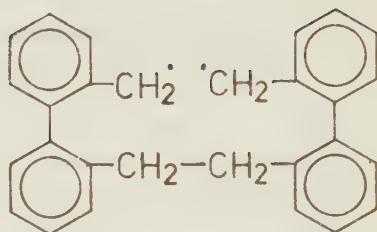
Nimmt man an, daß die Rekombination der intermediär gebildeten Diradikale (108) und (109) schneller erfolgt als die Rotation um eine Biphenylachse, so muß aus dem Thioäther (98a) (Racemat) das Racemat des Kohlenwasserstoffs (1), aus (98b) die Mesoform von (1) entstehen.

87) V. Boekelheide, J. D. Reinhold und M. Tuttle, Chem. Comm. 1973, 406.

88) J. Bruhin und W. Jenny, Tetrahedron Lett. 1973, 1215.



(108)



(109)

a) Thioäther (98a) (Racemat)

Nach Bestrahlung einer Lösung von (98a) in Trimethylphosphit (20 Stunden, 20°, 150W-Hg-Hochdrucklampe) ließ sich in 21% Ausbeute der Kohlenwasserstoff (1a) (Racemat) isolieren. Als Nebenprodukt wurde mittels DC 9,10-Dihydrophenanthren (9) identifiziert. Seine Entstehung kann man sich dadurch erklären, daß die Schwefel-Extrusion an beiden Brücken gleichzeitig stattfand und die Bruchstücke zu (9) rekombinierten.

b) Thioäther (98b) (Mesoform)

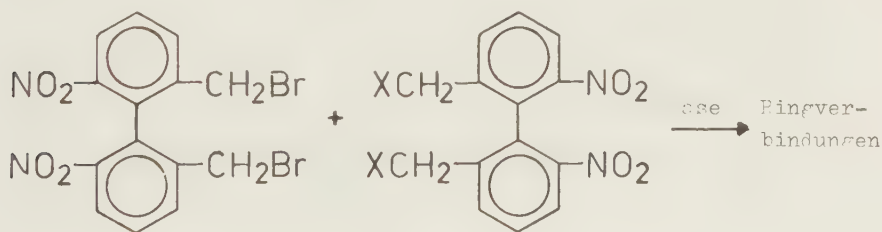
Unter den gleichen Reaktionsbedingungen ergab (98b) in 24% Ausbeute die Mesoform des Kohlenwasserstoffs (1). Dünnschichtchromatographisch ließ sich wieder 9,10-Dihydrophenanthren (9) sowie geringe Mengen des Diastereomeren (1a) nachweisen.

Die beiden Versuche bestätigen die getroffenen Strukturzuordnungen. In präparativer Hinsicht stellen die obigen Synthesen allerdings keine Alternative zu der in Kapitel 1.5. beschriebenen Methode zur Darstellung von (1) dar.

### III. AUSGANGS

Alle in II. beschriebenen Umsetzungen wurden mit racemischem Material durchgeführt. Durch Verwendung optisch aktiver Substanzen sollten sich weitere Aufschlüsse über das Reaktionsgeschehen gewinnen lassen.

Als Ausgangsverbindung kommt das tetrasubstituierte Binhenyl-derivat (110) in Frage. (110) ist optisch stabil und die absolute Konfiguration der Enantiomeren ist bekannt<sup>89a)</sup>. Wie zu den Cyclisierungen benötigten Reaktionspartner sollten sich aus (110) ohne Schwierigkeiten darstellen lassen. Wird die stabilisierende Wirkung der NO<sub>2</sub>-Gruppen nicht mehr benötigt, so können sie durch Reduktion zur Aminogruppe, Diazotierung und erneute Reduktion aus dem Molekül entfernt werden.



(110)

(R)-(+)

(S)-(-)

X = Ph<sub>3</sub>Br, C, S

(R)

+

(R) →

(RR)

(S)

+

(S) →

(SS)

} Racemat

(R)

+

(R) →

(RS)

(S)

+

(R) →

(SR)

} Mesoform

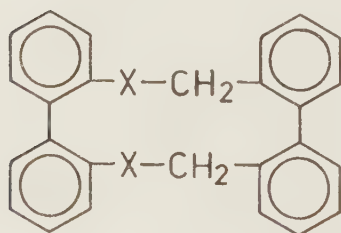
89a) op. cit 17) S. 195ff.

89b) Übersichtartikel über optisch aktive Biaryle:

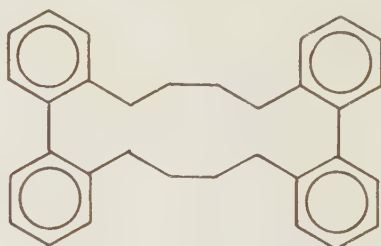
K. Mislow, *Angew. Chem.* 70, 683 (1958).

Durch entsprechende Kombination der reinen Enantiomeren der Cyclisierungskomponenten sollten sich selektiv die reinen Enantiomeren der Diastereomeren der Ringverbindungen darstellen lassen. Speziell die Untersuchung des Ringschlusses nach der Ylid-Methode sollte weiteren Aufschluß über die Gründe für die Stereospezifität dieser Synthese liefern, die ja mit racemischem Material nur zur Reaktion zwischen Biphenylderivaten entgegengesetzter Konfiguration führt.

Die Darstellung der Heterocyclen (111) und die Untersuchung ihres thermischen Verhaltens im Vergleich zum Kohlenwasserstoff (1) sollte Rückschlüsse auf die Raumerfüllung der Gruppen X zulassen.



- (1)        X = CH<sub>2</sub>  
 (111) a) X = O  
       b) X = S  
       c) X = NH



(112)

Interessant scheint es weiterhin, größere Ringsysteme, z.B. den 16-Ring (112), zu synthetisieren und deren konfigulative Stabilität zu untersuchen.

#### IV. EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung und Umsetzung des Phosphorans (5) sowie alle Reaktionen mit Lithiumphenyl wurden unter Stickstoffatmosphäre und mit absoluten Lösungsmitteln ausgeführt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte verwendet:

60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR : Spektrometer Jeol A 60

100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR : Spektrometer Jeol PFT 100

UV : Leitz SP 800-UV-Spektrometer

MS : Massen-Spektrometer Varian MAT CH-4B

IR : IR-Spektralphotometer Beckman IR 12 und Leitz

#### 1. 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen (1)

##### a) Mesoform (1b)

Eine Suspension von 39 g 2,2'-Bis-[triphenylphosphonio-methyl]-biphenyl <sup>90)</sup> (0,045 mol) in 1,3 l trockenem Benzol werden mit 16,5 g Natrium-bis-[trimethylsilyl]amid <sup>91)</sup> (0,090 mol) versetzt und 6 Stunden bei 80° gehalten. Man kühlt auf 50° ab und tropft bei dieser Temperatur im Verlauf von 20 Stunden eine Lösung von 14,8 g 2,2'-Bis-[brom-

---

90) H. J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner und O. Kratzer, Chem. Ber. 99, 2848 (1966).

91) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

methyl]-biphenyl<sup>28)</sup> (0,045 mol) zu. Die Lösung hellt sich dabei nach orangerot auf. Man erhitzt noch 6 Stunden unter Rückfluß, läßt abkühlen und saugt das Natriumbromid/Phosphoniumsalz-Gemisch ab (Gesamtgewicht 46,5 g). Das Salzgemisch wird in 1,0 l 15%ige Natronlauge eingetragen und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Man extrahiert die organische Phase mit Benzol, trocknet mit  $MgSO_4$  und gibt die Benzollösung auf eine Kieselgel-Säule. Der Kohlenwasserstoff wird mit Benzol eluiert und das Lösungsmittel abgezogen. Die geringen Mengen an 9,10-Dihydrophenanthren im Rohprodukt werden durch Auskochen mit wenig Methanol (2x15 ml) abgetrennt. Es bleiben 9,2 g (1b) (57%) zurück. Die Ausbeute hängt stark von der Qualität des verwendeten Silazids ab.

Zur weiteren Reinigung löst man die Substanz in Benzol und läßt das Lösungsmittel langsam verdunsten.

Farblose Kristalle, Fp. 260-261°, (Lit. : 260-261°<sup>2)</sup>, 261-262°<sup>9)</sup>, 261°<sup>11)</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 141,26; 137,13 (quartäre arom. C)  
130,10; 129,73; 126,55; 125,63 (tertiäre arom. C)  
30,05 ( $CH_2$ )

#### b) Racemat (1a)

Durch trockenes Erhitzen (30min, 220°) wird die Mesoform (1b) quantitativ in das Racemat (1a) umgelagert. Man kristallisiert aus Toluol um. Ausbeute 80%, farblose Kristalle, Fp. 261-262° (Lit. : 267-268°<sup>2)</sup>, 257,5-258,5°<sup>10)</sup>, 266°<sup>11)</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 140,66; 139,59 (quartäre arom. C)  
130,68; 127,39 (2C); 125,83 (tertiäre arom. C)  
32,75 ( $CH_2$ )

## 2. Bromierung des Racemats (1a)

2,0g (5,5 mmol) des Racemats (1a) werden mit 2,1 g N-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid in 100 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff im Wasserbad auf 80° erhitzt. Nach ca. 30 min ist die Reaktion beendet. Man filtriert das Succinimid ab, zieht das Lösungsmittel ab und erwärmt den Rückstand mit wenig Äthanol. Nach dem Filtrieren bleiben 2,6 g (90%) des Gemischs der Dibromide (24) und (25) zurück.

a) Hauptprodukt (24)

Durch Lösen des Gemischs in Benzol und Ausfällen mit Methanol läßt sich das Isomere (24) rein erhalten.

Farblose Kristalle, die ab 193° unter leichter Zersetzung  
schmelzen.

Ausbeute: 1,1-1,4 g (40-50%)

|                            |              |        |
|----------------------------|--------------|--------|
| $C_{28}H_{22}Br_2$ (518,1) | Ber. C 64,89 | H 4,28 |
|----------------------------|--------------|--------|

Gef. C 65,15 H 4,35

 $^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} \quad \delta = 7,7-8,1 \text{ (m, 2H) \{arom. Protonen\}}$  $6,7-7,6$  (m, 14H)

4,65; 4,80 (leicht aufgespaltenes d,  
Methin-Protonen)

2,85-3,90 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

$$^{13}\text{C-NMR (CDCl}_3) \quad \delta = 141,81; 139,21; 138,59; 136,30$$

(quartäre arom. C)

130,20; 128,65; 127,98 (alle doppelte Int.)

127,09; 126,63 (tertiäre arom. C)

51,80 (CHBr)      41,39 (CH<sub>2</sub>)

MS  $m/e = 520/518/516 (M^+)$ , 437/439 (M-Br), 358, 357, 356, 179, 178, 165

IR (KBr) 1480, 1450; 750 (1,2-disubst. Aromat)

b) Nebenprodukt (25)

Das Dibromid (25) wurde nur NMR-spektroskopisch neben (24) nachgewiesen.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) aromatische H verdeckt durch (24)  
 $\delta = 4,40; 4,65$  (leicht aufgespaltenes d,  
 2H, Methin-H)  
 3,00-3,90 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 141,57; 140,86; 136,80; 136,52$  (quartäre arom. C)  
 130,66; 129,53; 129,64; 128,43; 128,31;  
 127,46; 126,83; (126,58 evt. durch Signal von (24) verdeckt ?) (tertiäre arom. C)  
 52,49 ( $\text{CHBr}$ ) 41,14 ( $\text{CH}_2$ )

3. cis-9,9a,18,18a-Tetrahydro-tetrabenzo[a,c,g,i]heptalen (28)

Eine Lösung von 1,0 g (19 mmol) Dibromid (24) in 50 ml abs. Benzol wird zu einem Überschuß an ätherischer Lithiumphenyllösung unter Rühren zugetropft. Nach 3 Stunden wird mit Wasser zersetzt, die organische Phase abgetrennt und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Man zieht das Lösungsmittel ab und erwärmt den Rückstand zur Entfernung von Brombenzol und Biphenyl mit wenig Äthanol. Nach Abfiltrieren bleibt 370-500 mg farblose Substanz zurück (Ausbeute 55-70%). Es handelt sich bereits um ziemlich reines (28). Nach Umlösen aus Benzol erhält man farblose Kristalle, die beim Erhitzen unter Abgabe von im Kristall eingebautem Lösungsmittel amorph werden und bei  $224-225^\circ$  schmelzen.

|                                      |              |        |
|--------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{28}\text{H}_{22}$ (358,5) | Ber. C 93,81 | H 6,19 |
|                                      | Gef. C 93,70 | H 6,13 |

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,50-7,00 (m, 16H, arom. H)  
 3,40-2,50 (m, 6H, aliphatische H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 140,98; 140,54; 138,75; 138,33 (quartäre arom. C)  
 128,41; 127,68; 127,36; 126,93; 126,73;  
 125,20 (tertiäre arom. C)  
 49,17 ( $\text{sp}^3\text{-CH}$ ) 34,87 ( $\text{CH}_2$ )

UV (Cyclohexan)  $\lambda_{\text{max}}$  = 247 nm;  $\epsilon$  = 25000

MS  $m/e$  = 358 ( $\text{M}^+$ ), 191, 180, 179, 178, 165

IR (KBr) 1485, 1450; 755 (1,2-disubstituierter Aromat)

#### 4. Bromierung der Mesoform (1b) des Kohlenwasserstoffs (1)

5,0 g (14 mmol) der Mesoform (1b) des Kohlenwasserstoffs (1), 5,5 g N-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid werden in 250 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad auf  $80^\circ$  erwärmt. Nach ca. 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Man läßt abkühlen und filtriert vom Succinimid ab. Die anfangs klare Lösung läßt man über Nacht stehen, wobei allmählich das sehr schwer lösliche Dibromid (34) (Mesoform) auskristallisiert. Dieses wird abfiltriert (530 mg), das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit wenig Äthanol gewaschen. Es bleiben 5,5 g rohes Dibromid (33) (Racemat) zurück. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Methanol erhält man farblose Kristalle. Fp.  $259^\circ$  unter starker Zersetzung, Ausbeute 77%, bezogen auf (1b).

Der Succinimid-Rückstand wird mit Aceton erwärmt. Das Succinimid geht in Lösung und es bleiben weitere 220 mg des Isomeren (34) zurück. Gesamtausbeute an (34) : 750 mg = 10%, bezogen auf (1b). Die Substanz bildet farblose Kristalle, die bei  $243^\circ$  unter starker Zersetzung schmelzen.

a) Hauptprodukt (33) (Racemat)

$C_{28}H_{22}Br_2$  (518,1)

Ber. C 64,89 H 4,28

Gef. C 64,59 H 4,20

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7,7-8,0 (m, 2H } arom. H)  
 6,8-7,6 (m, 14H }  
 3,4-4,5 (m, 6H, aliphatische H)

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 139,66; 139,54; 136,66; 135,09 (quar-  
 täre arom. C)  
 133,54; 130,96; 129,44; 128,29; 128,12;  
 127,83; 127,44; 126,35 (tertiäre arom. C)  
 46,56 (CHBr) 42,44 (CH<sub>2</sub>)

MS m/e = 520/518/516 ( $M^+$ ), 437/439 (m-Br), 358, 357,  
 356, 179, 178, 165

IR (KBr) 1480, 1450; 760 (1,2-disubstituierter Aromat)

b) Nebenprodukt (34) (Mesoform)

$C_{28}H_{22}Br_2$  (518,1)

Ber. C 64,89 H 4,28

Gef. C 64,17 H 4,15

MS m/e = 520/518/516 ( $M^+$ ), 437/439 (m-Br), 358, 357,  
 356, 179, 178, 165

IR (KBr) 1480, 1450; 775, 760, 745 (1,2-disubst. Aromat), 715

c. trans-9,9a,18,18a-Tetrahydro-tetrabenzo[a,c,e,i]hepta-  
len (36)

Es wird wie bei Versuch 3. verfahren. Ansatz: 500 mg Dibromid  
 (34) (0,97 mmol), Ausbeute 240 mg (80%). (36) bildet nach Umkri-  
 stallisieren aus Toluol farblose Kristalle vom Fp. 333-334°.

$C_{28}H_{22}$  (338,5)

Ber. C 93,81 H 6,19

Gef. C 94,43 H 6,12

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7,89-8,00$  (m, 2H }  
                                   7,64-7,68 (m, 2H } arom. H)  
                                   7,33-7,50 (m, 12H }  
                                   2,50-4,00 (m, 6H, aliphatische H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 143,56; 141,07; 140,22; 138,47$   
                                   (quartäre arom. C)  
                                   129,58; 128,43; 128,32; 127,77; 127,58;  
                                   126,88; 126,43; 125,01 (tertiäre arom. C)  
                                   50,17 ( $\text{sp}^3\text{-CH}$ )           35,72 ( $\text{CH}_2$ )

UV (Cyclohexan)  $\lambda_{\text{max}} = 249 \text{ nm}; \epsilon = 18600$

MS  $m/e = 358$  ( $\text{M}^+$ ), 191, 180, 179, 178, 165

IR (KBr) 1485, 1450; 780, 765, 750, 735 (1,2-disubst. Aromat)

6. trans-8b,9,18,18a-Tetrahydro-dibenzo[a,c]phenanthro-  
[9,10-f]cycloocten (14)

Es wurde analog Versuch 3. verfahren. Ansatz: 2,0 g Dibromid (33) (3,86 mmol). Nach Umlösen aus Benzol erhielt man 620 mg (45%) farblose Kristalle von (14). Fp  $280-281^\circ$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}$  (358,5)                   Ber. C 93,81    H 6,19  
                                           Gef. C 93,51    H 6,12

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7,72-7,81$  (m, 2H } arom. H)  
                                   7,20-7,42 (m, 14H }  
                                   3,43           (d, J = 12Hz, 2H }  
                                   2,41-2,91 (m, 4H } aliphatische H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 142,24; 141,08; 140,59; 135,18$   
                                   (quartäre arom. C)  
                                   129,47; 128,07; 127,80; 127,46; 126,81;  
                                   126,27; 124,42; 122,56 (tertiäre arom. C)  
                                   45,09 ( $\text{sp}^3\text{-CH}$ )           33,13 ( $\text{CH}_2$ )

UV (Cyclohexan)  $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}, \epsilon = 14300$

MS  $m/e = 358 (M^+)$ , 191, 180, 179, 178, 165  
 IR (KBr) 1490; 1450, 755 (1,2-disubstituierter Aromat)

# 7. Dibenzo[a,c]phenanthro[9,10-f]cycloocten (37)

250 mg (14) (0,70 mmol) werden in 30 ml Benzol mit überschüssigem Dichlor-dicyan-p-benzochinon einen Tag zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung gibt man auf eine Kieselgelsäule und eluiert mit Benzol den Kohlenwasserstoff (210 mg Rohprodukt, 85%). Die Substanz enthielt noch geringe Mengen Ausgangsverbindung die sich auch durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol nur unvollständig entfernen ließen.

Fp. 278-280° (Lit. 265-266°<sup>9)</sup>)

|                                         |              |        |
|-----------------------------------------|--------------|--------|
| C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> (354,4) | Ber. C 94,88 | H 5,12 |
|                                         | Gef. C 94,42 | H 5,30 |

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 7,7-7,9$  (m, 2H } arom. H)  
                                 6,9-7,6 (m, 14H }  
                                 6,85 (s, 2H, Olefin-H)

UV (n-Heptan)  $\lambda = 221$  (Schulter), 273 ( $\epsilon = 38200$ )

MS  $m/e = 354 (M^+)$ , 353, 352, 351, 350, 339, 326 und  
 die entsprechenden doppelt geladenen Ionen

IR (KBr) 1490, 1450, 1440; 750, 730 (1,2-disubst. Aromat)

# 8. Überführung der Bromide in Acetate

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Dibromid und Silberacetat (Molverhältnis 1:2) werden in Eisessig 3 Stunden unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Der Eisessig wird abgezogen und der Rückstand zweimal mit heißem Benzol extrahiert. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich die Acetate in farblosen Kristallen ab.

- a) Dibromid (24) ergibt in 65% Ausbeute das Acetat (42).  
Farblose Kristalle, Fp. 233-235°.

|                   |         |      |         |        |
|-------------------|---------|------|---------|--------|
| $C_{32}H_{28}O_4$ | (476,6) | Ber. | C 80,65 | H 5,90 |
|                   |         | Gef. | C 81,00 | H 5,86 |

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) J = 6,90-7,50 (m, 16H, arom. H)  
5,50 (d, J = 10Hz, Methin-H)  
2,40-3,55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)  
2,00 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

MS  $m/e = 476$  ( $M^+$ ), 416, 356, 179, 178, 165

IR (KBr) 1750 (C=O); 1230, 1020; 750 (1,2-disubst. Aromat)

- b) Dibromid (33) ergibt in 85% Ausbeute das Acetat (44).  
Farblose Kristalle, Fp. 212-213°.

|                           |      |         |        |
|---------------------------|------|---------|--------|
| $C_{32}H_{28}O_4$ (476,6) | Ber. | C 80,65 | H 5,90 |
|                           | Gef. | C 79,79 | H 5,84 |

$$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} \quad \delta = \begin{array}{l} 7,60-7,90 \text{ (m, 2H)} \\ 6,70-7,50 \text{ (m, 14H)} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 7,60-7,90 \\ 6,70-7,50 \end{array}} \right\} \text{arom. H)} \\ 5,20-5,45 \text{ (dd, 2H, Methin-H)} \\ 2,80-3,70 \text{ (m, 4H, CH}_2\text{)} \\ 1,75 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{)}$$

MS  $m/e = 476$  ( $M^+$ ), 416, 356, 179, 178, 165

IR (KBr) 1750 (C=O); 1230; 750 (1,2-disubst. Aromat)

- c) Dibromid (34) ergibt in 60% Ausbeute das Acetat (45).  
Farblose Kristalle, die bei 308-309° unter starker Zersetzung schmelzen.

|                   |         |      |         |        |
|-------------------|---------|------|---------|--------|
| $C_{32}H_{28}O_4$ | (476,6) | Ber. | C 80,65 | H 5,90 |
|                   |         | Gef. | C 80,24 | H 5,85 |

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}^1\text{Cl}_4$ )  $\delta = 6,80-7,80$  (m, 16H, aromatische H)  
 5,40-5,65 (dd, 2H, Methin-H)  
 2,75-3,50 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ )  
 1,90 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ )

MS  $M^+ = 476$  nicht vorhanden,  $m/e = 416, 356, 179, 178, 165$

IR (KBr) 1740 (C=O); 1235; 770, 750, 730 (1,2-disubst. Aromat)

### 9. Hydrolyse der Acetate

a) Das Acetat (42) wird in 15%ige alkoholische Kalilauge eingetragen und über Nacht gerührt. Das Äthanol wird zur Hälfte abgezogen und der Alkohol (47) durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Das Rohprodukt wird abfiltriert, in Benzol gelöst und mit Methanol ausgefällt. (47) bildet farblose Kristalle, die ab  $235-237^\circ$  zu erweichen beginnen und bei  $255^\circ$  vollständig geschmolzen sind. Ausbeute 90%

|                                                |              |        |
|------------------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (392,5) | Ber. C 85,68 | H 6,16 |
|                                                | Gef. C 85,79 | H 6,21 |

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7,70-7,90$  (m, 2H } arom. H)  
 6,90-7,60 (m, 14H }  
 4,70 (d,  $J = 9\text{Hz}$ , 2H, Methin-H)  
 2,35-3,55 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ )  
 1,95 (s, 2H, OH)

MS  $M^+ = 392$  nicht vorhanden,  $m/e = 356, 196, 179, 178, 165$

IR (KBr) 3500 (OH); 760 (1,2-disubstituierter Aromat)

b) Analog a) wird das Acetat (44) zum Alkohol (48) verseift. Ausbeute 85%, farblose Kristalle vom Fp.  $308-309^\circ$ .

$C_{28}H_{24}O_2$  (392,5)      Ber. C 85,68    H 6,16  
                                  Gef. C 85,33    H 6,05

$^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ )     $\delta$  = 7,60-7,80 (m, 2H } arom. H)  
                                  6,80-7,55 (m, 14H }  
                                  3,90-4,30 (dd, 2H, Methin-H)  
                                  2,90-3,80 (m, 4H,  $CH_2$ )  
                                  1,35            (s, 2H, OH)

MS            m/e = 392 ( $M^+$ ), 374, 356, 211, 195, 194, 182, 181,  
                                  180, 179, 178, 167, 166, 165

IR (KBr)    3500 (OH); 760 (1,2 disubstituierter Aromat)

#### 10. Thermische Isomerisierung von (48)

Der Alkohol (48) wird in einem Reagenzglas eine Stunde auf 220° erhitzt. Das Umlagerungsprodukt (49a) wird mit Benzol ausgekocht. Zur weiteren Reinigung kann aus viel Toluol umkristallisiert werden. Ausbeute 90%, farblose Kristalle, ab 290° Braunfärbung, bei 310° ist die Substanz völlig geschmolzen (Lit. Fp. 311-312° 10)).

#### 11. Veresterung von (49a) mit Acetylchlorid

Der Alkohol (49a) wird in Eisessig suspendiert und mit überschüssigem Acetylchlorid versetzt. Nach zweitägigem Rühren ist eine klare Lösung entstanden. Man zieht den Eisessig ab, nimmt den Rückstand in Benzol auf und läßt die Lösung eindunsten. Das Acetat (43) scheidet sich in farblosen Kristallen ab. Ausbeute 70%, Fp. 224-225°.

$C_{32}H_{28}O_4$  (476,6)      Ber. C 80,65    H 5,90  
                                  Gef. C 80,21    H 5,86

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6,90-7,60 (m, 16H, arom. H)  
5,48 (d,  $J$  = 9Hz, 2H, Methin H)  
2,55-3,55 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ )  
2,05 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ )

12. Tetrabenzoc[e,i,l,l]-1,8-dioxa-cyclotetradecan (52)

Die Darstellung erfolgte nach Lit. 10).

Da das Rohprodukt der Ringschlußreaktion überwiegend aus dem Racemat (52a) bestand und dieses sich beim trockenem Erhitzen ( $190^\circ$ , 2 Stunden) in die Mesoform (52b) umlagert, konnte die in 10) beschriebene aufwendige Isomerentrennung umgangen werden.

Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Isomeren waren noch nicht bekannt und werden hier angeführt:

a) Racemat (52a)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 139,13; 135,88 (quartäre arom. C)  
129,50; 127,65; 127,50; 126,67  
(tertiäre arom. C)  
67,99 ( $\text{CH}_2$ )

b) Mesoform (52b)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 139,71; 136,35 (quartäre arom. C)  
130,62; 130,22; 127,75 (2C)  
(tertiäre arom. C)  
70,32 ( $\text{CH}_2$ )

Zum Vergleich werden noch die Daten des 5,7-Dihydro-dibenz-[c,e]oxepins (53) <sup>92)</sup> angeführt:

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 141,11; 135,01 (quartäre arom. C)  
 129,62; 128,84; 128,18; 127,39  
 (tertiäre arom. C)  
 67,47 (CH<sub>2</sub>)

### 13. Acetylierung des Alkohols (50)

Der nach Lit. 10) dargestellte Alkohol (50) (Mesoform) wurde analog Versuch 11. mit Acetylchlorid in das Acetat (45) umgewandelt. Ausbeute 65%; die Eigenschaften der Verbindung sind auf S. 150 beschrieben.

### 14. Trans-trans-8,8a,16b,16c,-etrahydro-phenanthro[9,10-a]-fluoranthren (26)

Das bei der Bromierung des Racemats (1a) des Kohlenwasserstoffs (1) anfallende Gemisch der Bromide (24) und (25) wird mit einem 20%igen Überschuß an wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand zweimal mit heißem Benzol extrahiert. Der nach Abdestillieren des Benzols zurückbleibende Feststoff wird aus Essigester umkristallisiert. (26) fällt in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln aus.

Ansatz: 2,00 g (3,86 mmol) Bromidgemisch, Ausbeute 550-620 mg (26) (40-45%), Fp. 247-248° (Lit. 253° <sup>10)</sup>).

<sup>12</sup>C<sub>28</sub>H<sub>20</sub> (356,4)

Ber. C 94,34 H 5,56

Gef. C 93,91 H 5,61

---

92) G. Wittig, P. Davis und G. Koenig, Chem. Ber. 84, 627 (1951).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,10-8,00 (m, 15H, arom. H)  
 4,47 (d,  $J$  = 10,6Hz,  $^1\text{H}$ ) } aliph. H  
 2,80-3,90 (m, 4H, )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 149,57; 148,39; 143,81; 141,30; 139,83;  
 139,58; 135,67; 135,23; 132,29 (quartäre arom. C)  
 127,91; 127,61; 127,40; 127,19; 127,05;  
 126,47; 126,16; 125,99; 125,13; 124,26;  
 123,61; 120,55; 117,11 (tertiäre arom. C)  
 47,00; 41,16; 39,04; 30,54 ( $\text{sp}^3\text{-C}$ )

MS  $m/e$  = 356 ( $\text{M}^+$ ), 191, 179, 178

IR (KBr) 1490, 1450, 1430,  
 795, 785 (1,2,3-trisubstituierter Aromat)  
 750, 730 (1,2-disubstituierter Aromat)

UV  $\lambda_{\text{max}}$  = 268 ( $\epsilon$  = 27000) (in Cyclohexan)

#### 15. Phenanthro[9,10-a]fluoranthren (65)

100 mg (0,28 mmol) (26) werden mit überschüssigem Selen-  
 dioxid in 100 ml Dioxan/Xylol (1:1) 24 Stunden zum Sieden er-  
 hitzt. Man läßt abkühlen und filtriert die gelbe Lösung. Es  
 wird zur Trockene eingedampft, der Feststoff in Benzol aufge-  
 nommen, die Lösung auf eine Kieselgelsäule gegeben und der  
 Kohlenwasserstoff mit Benzol eluiert. Umkristallisation aus  
 Essigester ergibt dunkelgelbe Nadeln.

Ausbeute: 84 mg (85%)  $\text{Fp. } 214\text{--}215^\circ$  (Lit. <sup>10)</sup>  $216^\circ$ )

|                                      |              |        |
|--------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{28}\text{H}_{16}$ (352,4) | Ber. C 95,41 | H 4,59 |
|                                      | Gef. C 94,38 | H 4,45 |

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9,01-9,09 (m, 2H)  
 8,49-8,71 (m, 4H)  
 7,99-8,30 (m, 3H)  
 7,30-7,78 (m, 7H)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 140,49; 140,18; 136,52; 132,88; 132,29;  
131,32; 129,77; 128,40; 127,71; 127,22;  
126,78; 125,78; 124,61; 124,37; 123,56;  
120,84; 119,75

MS  $m/e$  = 352 ( $\text{M}^+$ ), 351, 350, 176 ( $\text{M}^{++}$ ), 175 ( $(\text{M}-2\text{H})^{++}$ )

IR (KBr) 1455; 1445; 748, 720 (1,2-disubstituierter Aromat)

UV (Cyclohexan) 223 (42800), 237 (55500), 285 (35300), 306  
(46000), 312 (44700), 318 (40300), 390 (10100)

16. Säurekatalysierte Isomerisierung von E,E-Tetrabenz-  
[a,c,g,i]cyclododecen (2a)

300 mg (0,84 mmol) (2a) und 500 mg p-Toluolsulfonsäure-Hydrat werden in 50 ml Benzol zwei Tage zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen, schüttelt mit verd. NaOH und Wasser, trocknet die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  und zieht das Lösungsmittel ab. Nach Umkristallisieren aus Essigester erhält man 225 mg (75%) leicht gelbe Nadeln des Kohlenwasserstoffs (26). Fp. 248-249°; ein Mischschmelzpunkt mit nach Vers. 14. dargestellten (26) ergab keine Erniedrigung.

17. cis,cis-8,8a,16b,16c-Tetrahydro-phenanthro[9,10-a]-  
fluoranthren (75)

300 mg (0,84 mmol) Z,Z-Tetrabenz[a,c,g,i]cyclododecen (2b) werden mit 1 g p-Toluolsulfonsäure-Hydrat in 50 ml Benzol fünf Tage zum Sieden erhitzt. Man arbeitet wie in Versuch 16. auf. Nach Umkristallisieren aus Benzol bleiben 90-95 mg (60-65%) kleine farblose Nadeln zurück. Fp. 247-248°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  (26,1)

er. 3 94,34 H 5,66

rel. 0 94,33 H 5,63

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,04-7,93 (m, 13H } arom. H)  
 6,61-6,88 (m, 2H }  
 3,78-4,30 (m, 2H }  
 2,98-3,45 (m, 2H } aliph. H)  
 2,48-2,76 (m, 1H }

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 145,22; 144,16; 142,99; 141,83; 141,52;  
 138,59; 136,57; 135,90; 135,73 (quartäre  
 arom. C)  
 127,54; 127,44; 127,36; 127,01; 126,86;  
 126,41; 125,93; 125,27; 124,45; 123,93;  
 121,92; 120,96; 118,09 (tertiäre arom. C)  
 46,73; 43,96; 41,24 ( $\text{CH-sp}^3$ )  
 29,78 ( $\text{CH}_2$ )

MS  $m/e$  = 356 ( $\text{M}^+$ ), 191, 179, 178, 165

IR (KBr) 1450; 750, 730 (1,2-disubstituierter Aromat)

UV (Cyclohexan)  $\lambda$  = 267 ( $\epsilon$  = 27500), 299 ( $\epsilon$  = 9540)

16. Isomerisierung von E,E-Tetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen  
(2a) mit Zinntetrachlorid

Eine Lösung von 150 mg (0,42 mmol) (2a) in Benzol wird mit 2 ml  $\text{SnCl}_4$  versetzt und eine Woche unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man versetzt mit Wasser und arbeitet wie bei Versuch 16. auf. Ausbeute: 110 mg (26) (74%) Fp. 246-247°.

19. 11-Phenyl-dibenz[a,c]anthracen (82)

Man versetzt eine Lösung von 150 mg (0,42 mmol) E,E-Diolefin (2a) in 50 ml Benzol mit mehreren Spatelspitzen  $\text{AlCl}_3$ . Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten gelb, um dann über orange nach rot und dunkelblau umzuschlagen. Man läßt über Nacht rühren, zersetzt mit Wasser, gibt die organische Phase nach dem Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  auf eine Kieselgelsäule und eluiert mit Benzol. Man erhält 90 mg (60%) schwach gelbe Substanz, die nach Umkristallisieren aus Toluol bei  $225-226^\circ$  schmilzt.

In 47% Ausbeute erhält man (82) auch, wenn man das trans-trans-Tetrahydrophenanthrofluoranthen (26) in analoger Weise mit  $\text{AlCl}_3$  behandelt.

|                                      |              |        |
|--------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{28}\text{H}_{18}$ (354,5) | Ber. C 94,88 | H 5,12 |
|                                      | Gef. C 94,63 | H 5,20 |

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9,08, 9,04 (2s,  $\text{H}_9$ ,  $\text{H}_{14}$ )  
 8,51-8,70 (m,  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_8$ )  
 8,24 (s,  $\text{H}_{10}$ )  
 8,12 (AB-Teil,  $J_{AB} = 8,4\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{13}$ )  
 7,45-7,85 (m, 14H, arom. H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 141,04; 138,63; 132,42; 131,37; 131,14;  
 130,08; 128,92; 128,63; 128,55; 127,64;  
 127,47; 127,42; 126,00; 125,76; 123,57;  
 123,43; 122,34; 121,79

MS  $m/e$  = 354 ( $\text{M}^+$ ), 177 ( $\text{M}^{++}$ )

IR (KBr) 1450; 905, 890 (isolierte H am Aromaten);  
 770, 760, 720, 700 (mono- und 1,2-disubst. Aromat)

UV (Cyclohexan)  $\lambda$  = 237 (21500); 250 (24000); 260 (21500);  
 297 (75300); 327 (10950); 342 (9200);  
 358 (4950)

20. HBr-Eliminierung aus den transoiden Dibromiden mit Kalium-tertiärbutanolat

300 mg (0,58 mmol) des durch Bromierung des Kohlenwasserstoffs (1a) (Racemat) erhaltenen Bromidgemischs (24)/(25) werden in 50 ml Benzol gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur mit einem Überschuß an Kalium-tertiärbutanolat gerührt. Man versetzt mit Wasser und trocknet die organische Phase mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Die Lösung wird auf eine Kieselgelsäule gegeben und das E,E-Olefin (2a) mit Benzol eluiert.

Ausbeute: 90 mg (45%)

Fp. nach Umkristallisieren aus Toluol: 293-294° (Lit. 301-305°<sup>10</sup>).

21. HBr-Eliminierung aus den cisoiden Dibromiden mit Kalium-tertiärbutanolat

a) Dibromid (33)

Eine Mischung aus 750 mg (1,45 mmol) (33) und 2,0 g Kalium-tertiärbutanolat wurde in 60 ml Benzol 3 Tage unter Rückfluß erhitzt. Es wurde wie in Versuch 20. aufgearbeitet. Ausbeute 280 mg (52%) eines 2:1 Gemischs aus Z,Z- und E,E-Olefin (2b) bzw. (2a).

Auf eine Isomerentrennung wurde verzichtet. Die Verbindungen wurden an Hand ihrer  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und durch DC-Vergleich mit den nach Versuch 25. bzw. 26. dargestellten reinen Isomeren charakterisiert.

b) Dibromid (34)

Mit 150 mg (0,29 mmol) (34) und 500 mg Kalium-tertiärbutanolat wurde wie unter a) beschrieben verfahren. Es entstand ein Gemisch aus Z,Z- und Z,E-Diolefin (2b) bzw. (2c) (Verhältnis 4:1). Ausbeute ca. 30 mg (28%).

Die Verbindungen wurden an Hand ihrer  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren charakterisiert. (Das Z,E-Isomere zeigt eine spezifische Lösungsmittelabhängigkeit der olefinischen Protonen <sup>10</sup>).

22. 2,2'-Bis-(mercaptomethyl)-biphenyl

34,0 g (0,10 mol) 2,2'-Bis-(brommethyl)-biphenyl <sup>28)</sup> werden mit 17,2 g (0,20 mol) Thioharnstoff in 400 ml 95%-igem Äthanol unter Rühren 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Man läßt über Nacht stehen und zieht das Äthanol im Vakuum ab. Die zurückbleibende honigartige Masse wird durch dreistündiges Kochen mit einer Lösung von 15 g NaOH in 250 ml Wasser verseift. Dabei wird gerührt und ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geblasen. Um das als Nebenprodukt anfallende 5,7-Dihydro-dibenzo[c,e]thiepin (100) abzutrennen wird die alkalische Mercaptid-Lösung zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Anschließend wird mit Salzsäure angesäuert. Das Mercaptan (97) sammelt sich als ölige Flüssigkeit am Boden des Gefäßes. Man extrahiert mit Äther, trocknet über  $MgSO_4$  und zieht den Äther ab. (97) bleibt als zähes Öl zurück. Die Verbindung ist laut NMR und DC rein und kann ohne Destillation im folgenden Versuch eingesetzt werden. Beim längeren Aufbewahren von (97) tritt Zersetzung ein.

Ausbeute 17,5 g (71%), Sdp.  $151-153^{\circ}/0,1$  Torr (Lit. <sup>79)</sup>  $156-157^{\circ}/0,3$ )

$^1H$ -NMR ( $CHCl_3$ )  $\delta$  = 7,00-7,40 (m, 8H, arom. H)  
 3,10-3,75 (m, AB-Teil eines ABX-Systems, 4H,  $CH_2$ )  
 1,60 (t, J = 7,5 Hz, SH)  
 in  $CCl_4$  je ein Singulett für die  $CH_2$ - ( $\delta$  = 3,35) und die SH-Gruppe ( $\delta$  = 1,50)

23. Tetrabenzo[c,e,i,l]-1,8-dithia-cyclotetradecan

Eine Lösung von 4,4 g (18 mmol) 2,2'-Bis-(mercaptomethyl)-biphenyl (97) und 6,1 g (18 mmol) 2,2'-Bis-(brommethyl)-biphenyl (6) in einem Gemisch aus 700 ml Äthanol und 300 ml Benzol wird bei Raumtemperatur unter heftigem Rühren innerhalb von 12 Stunden zu einer Lösung von 1,5 g NaOH in 2,5 l  $N_2$ -gesättigtem Äthanol zugetropft. Man rührt weitere 12 Stunden bei

Badtemperatur, zieht das Lösungsmittel ab und schüttelt den Rückstand mit einem Gemisch von Methylenchlorid/Wasser. Die organische Phase wird über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 2x25 ml warmem Ethanol gewaschen. Es bleiben 4,8 g (64%) eines Gemischs der Diastereomeren von (98) zurück.

#### Trennung der Isomeren

4,50 g des Isomerengemischs wurden aus 40 ml  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert. Nach mehrstündigem Stehen in der Tiefkühltruhe ließen sich 1,50 g des Racemats (98a) absaugen. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand aus 20 ml Chloroform umkristallisiert. Man erhielt 740 mg Mesoform (98b). Nach erneutem Eindampfen der Mutterlauge wurde aus 20 ml  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert. Man gewann so weitere 940 mg des Racemats (98a). Beim Absaugen dieser letzten Fraktion fielen aus der Mutterlauge noch 300 mg der Mesoform (98b) aus.

Ausbeute an Racemat: 2,44 g (32%)

Mesoform: 1,04 g (14%)

#### Eigenschaften:

##### a) Racemat (98a)

mp.  $240^\circ$

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{S}_2$  (424,6)

Ber. C 79,20 H 5,70

Gef. C 79,03 H 5,66

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6,75-7,35 (m, 16H, arom. H)

3,30 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ )

( $\text{C}_6\text{F}_6$ ) 6,70-7,30 (m, 16H, arom. H)

3,10-3,55 (AB,  $J_{AB} = 12\text{Hz}$ , 8H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 139,76; 135,55 (quartäre arom. C)

130,33; 129,94; 127,27; 126,22

(tertiäre arom. C)

33,73 ( $\text{CH}_2$ )

MS

m/e = 424 ( $\text{I}^+$ ), 212, 211, 180, 179, 178, 165

IR (KBr) 1480; 1450; 1150; 760 (1,2-disubst. Aromat)

## b) mesoform (98b)

Fr. unscharf von 230-240°

$$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{S}_2 \quad (424,6)$$

Ber. C 79,20

H 5.70

Gef. C 79.06

5.61

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,60-7,80 (m, 4H, } arom. H)  
6,75-7,40 (m, 12H, }  
3,30-3,70 (AB,  $J_{\text{AB}}$  = 12 Hz, 8H,  $\text{CH}_2$ )  
( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,70-7,90 (m, 4H, } arom. H)  
6,70-7,30 (m, 12H, }

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 139,91; 135,57 (quartäre arom. C)  
130,11; 129,60; 127,36; 126,36  
(tertiäre arom. C)  
36,01 ( $\text{CH}_2$ )

MS  $m/e = 424 (M^+)$ , 212, 211, 180, 179, 178, 165

IR (KBr) 1480; 1450; 1150; 760 (1,2-disubst. Aromat)

Zum Vergleich werden noch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 5,7-Dihydrodibenzo[c,e]thiepin (100) angeführt ( $\text{CDCl}_3$ ):

140,45; 135,54 (quartäre arom. C)

128,37; 128,22 (doppelte Intensität); 127,60 (tertiäre arom. C)  
31,20 (CH<sub>2</sub>)

24. Tetrabenzo[c,e,i,l]-1,1,3,3-tetraoxo-1,3-dithiacyclotetra-  
decan

Das Racemat bzw. die Mesoform des Thioäthers (98) wird in Chloroform gelöst und unter Kühlung und Rühren mit m-Chlornerbenzoesäure versetzt. Man rührt noch 5 Stunden bei 0°, läßt dann auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 2 Tage. Nun schüttelt man die Lösung mit verd. NaOH und Wasser.

Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel  
 ist vollständig abgezogen. Die Sulfone fallen in farblosen  
 Nadeln aus. Zu der Mischung gibt man Methanol, kühlt ab  
 und saugt den Feststoff ab.

a) Racemat (99a)

Ansatz: 4,50 g (10,6 mmol) Thioäther (99a) (Racemat), 10,5 g  
 (6,0 mmol) m-Chlorperbenzoesäure, 500 ml Chloroform

Ausbeute: 4,66 g (99a) (90%)

Fp.  $>350^{\circ}$

$C_{28}H_{24}S_2O_4$  (488,6)

Ber. C 68,83 H 4,95

Gef. C 68,76 H 4,94

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 6,80-7,80 (m, 16H, arom. H)  
 3,70-4,30 (AB,  $J_{AB}$  = 14Hz, 8H,  $CH_2$ )  
 ( $CF_3COOH$ )  $\delta$  = 7,00-7,80 (m, 16H, arom. H)  
 4,10-4,70 (AB,  $J_{AB}$  = 14Hz, 8H,  $CH_2$ )

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 139,90; 126,6 (quartäre arom. C)  
 131,73; 131,01; 128,49; 128,39  
 (tertiäre arom. C)  
 56,19 ( $CH_2$ )

MS  $m/e$  = 488 ( $M^+$ ), 424, 356, 193, 180, 179, 178, 165

IR (KBr) 1480; 1320, 1120 ( $SO_2$ -Gruppe); 775, 755 (1,2-di-  
 subst. Aromat)

b) Mesoform (99b)

Ansatz: 1,50 g (3,5 mmol) Thioäther (99b) (Mesoform), 3,50 g  
 (2,0 mmol) m-Chlorperbenzoesäure, 200 ml Chloroform

Ausbeute: 1,60 g (99b) (93%)

Fp.  $>350^{\circ}$ , beim trockenen Erhitzen ( $250^{\circ}$ , 2 Stunden) erfolgt  
 quantitative Umwandlung ins Racemat (99a).

$C_{28}H_{24}S_2O_4$  (488,6)

Ber. C 68,83 H 4,95

Gef. C 68,41 H 4,91

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,85-8,10 (m, 4H, } arom. H)  
 6,75-7,40 (m, 12H, }  
 4,10 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ )

( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )  $\delta$  = 7,90-8,20 (m, 4H, } arom. H)  
 6,90-7,60 (m, 12H, }  
 4,45 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 139,92; 125,07 (quartäre arom. C)  
 131,11; 130,59; 128,60; 128,12  
 (tertiäre arom. C)  
 56,17 ( $\text{CH}_2$ )

MS  $m/e$  = 488 ( $\text{M}^+$ ), 424, 356, 193, 180, 179, 178, 165

IR (KBr) 1480; 1330, 1120 ( $\text{SO}_2$ -Gruppe); 760 (1,2-disubst. Aromat)

c) Legt man nur Wert auf das Racemat (99a) (bzw. das E,E-Diolefin (2a)) so empfiehlt es sich, das nicht aufgetrennte Gemisch der Diastereomeren zu oxidieren und das Sulfonemisch 2 Stunden auf  $260^\circ$  zu erhitzen. Man erhält so quantitativ das Racemat (99a).

Zum Vergleich werden noch die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten des Sulfons (101) und von Dibenzylsulfon (102) angeführt:

Sulfon (101):  $\delta$  = 139,90; 128,16 (quartäre arom. C)  
 ( $\text{CDCl}_3$ ) 130,80; 129,44 (doppelte Int.); 128,16  
 (tertiäre arom. C)  
 57,33 ( $\text{CH}_2$ )

Dibenzylsulfon (102):

( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 130,81; 128,87 (erhöhte Int.) (tertiäre arom. C)  
 127,47 (quartäres arom. C)  
 57,94 ( $\text{CH}_2$ )

25. E,E-Tetrabenz[a,c,g,i]cyclododecen (2a)

Zu einer Suspension von 1,0 g (2,05 mmol) Sulfon (99a) (Pacemat) in 50 ml  $\text{CCl}_4$ /Tertiärbutanol (9:1) gibt man unter Rühren in Abständen von 15 Minuten 6 mal je 1,0 g pulverisiertes KOH zu. Man rührt über Nacht, gibt Wasser zu und überführt das Gemisch in einen Scheidetrichter. An der Phasengrenze bildet sich eine Suspension von ungelöstem Kohlenwasserstoff (2a). Man läßt die organische Phase vorsichtig ablaufen, solange sie klar ist. Die Suspension und die wäßrige Phase verbleiben im Scheidetrichter. Die Mischung wird anschließend mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt bis aller Feststoff in Lösung gegangen ist. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Wasser ausgeschüttelt und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Man zieht das Lösungsmittel ab, schlämmt den zurückbleibenden Feststoff mit wenig Methanol auf und saugt ab. Es bleiben 690 mg (95%) E,E-Diolefin (2a) zurück. Fp. 286-287° Der Mischschmelzpunkt mit nach Versuch 20. dargestelltem (2a) zeigte keine Erniedrigung.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 140,22; 139,28 (quartäre arom. C)  
135,28; 129,75; 127,67; 126,99; 126,78  
(tertiäre C)

26. Z,Z-Tetrabenz[a,c,g,i]cyclododecen (2b)

Die Darstellung erfolgt analog Versuch 25. Zur Reinigung gibt man eine benzolische Lösung des Rohprodukts auf eine Kieselsäule und eluiert mit Cyclohexan.

Ansatz wie Versuch 26. Ausbeute: 500 mg (69%)  
fp. 290-291° (Lit: 297,5-298°<sup>2)</sup>, 306-306,5°<sup>10)</sup>,

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 141,58; 136,51 (quartäre arom. C)  
130,47; 130,36; 127,75; 126,88; 126,45  
(tertiäre C)

## 27. Bestrahlung der diastereomeren Thioether

### a) Racemat (98a)

Man löst 200 mg (0,47 mmol) (98a) durch leichtes Erwärmen in 25 ml  $N_2$ -gesättigtem Trimethylphosphit und bestrahlt die Mischung 20 Stunden in einem Quarzgefäß (Hg-Hochdrucklampe Orig. Hanau-TQ-150). Zur Aufarbeitung wird das Trimethylphosphit durch Rühren mit Wasser hydrolysiert und der Rückstand mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und auf eine Kieselsäule gegeben. Man eluiert mit Benzol, dampft ein und erwärmt den Rückstand, um das als Nebenprodukt entstehende 9,10-Dihydrophenanthren zu entfernen, mit wenig Methanol. Es bleiben 35 mg (21%) Kohlenwasserstoff (1a) (Racemat) zurück, der laut Mischschmelzpunkt und spektroskopischer Daten mit dem nach Versuch 1b. gewonnenen Produkt identisch ist.

### b) Mesoform (98b)

Ansatz und Aufarbeitung wie oben. Auf Grund der Schwerlöslichkeit der Ausgangssubstanz (98a) in Trimethylphosphit wurde eine Suspension eingesetzt. Statt mit Methanol zu waschen wird der Chromatographierückstand in Benzol gelöst und bis fast zur Trockene eingedampft, Ausbeute: 40 mg (24%).

Die Substanz ist mit nach Versuch 1a. hergestelltem Material identisch.

## 28. Chromatographische Racematspaltungen

Die genaue Methode ist in Lit. 36) beschrieben. Die Säule wurde mit 70 g mikrokristallinem Cellulosetriacetat (Korngröße 90-56  $\mu m$ , 15 min bei 80° in Benzol gequollen) gefüllt und bei Raumtemperatur betrieben. Fließgeschwindigkeit: 200 ml/h. Es wurden jeweils ca. 150 mg Substanz chromato-

graphiert. Klutionsmittel: Benzol. Zur Bestimmung der Drehwerte wurden die aktivierten Fraktionen in  $\text{CHCl}_3$  gelöst.

a) Kohlenwasserstoff (1a) (Racemat)

1. Fraktion:  $[\alpha]_{365}^{20} = +77,6^{\circ}$

2. " :  $[\alpha]_{365}^{20} = -25,4^{\circ}$

b) Dibromid (33)

1. Fraktion:  $[\alpha]_{436}^{20} = -58,0^{\circ}$

2. " :  $[\alpha]_{436}^{20} = +11,5^{\circ}$

c) Äther (52a) (Racemat)

1. Fraktion:  $[\alpha]_{436}^{20} = +6,6^{\circ}$

2. " :  $[\alpha]_{436}^{20} = -4,7^{\circ}$

d) Thioäther (98a) (Racemat)

1. Fraktion:  $[\alpha]_{365}^{20} = -7,3^{\circ}$

2. " :  $[\alpha]_{365}^{20} = +3,4^{\circ}$

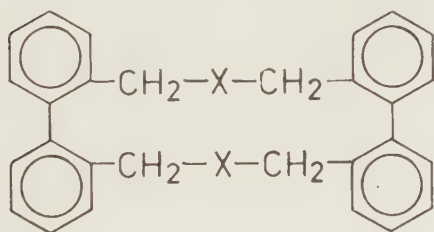
e) E,E-Tetrabenzo[a,c,g,i]cyclododecen (2a)

1. Fraktion:  $[\alpha]_{365}^{20} = +136,6^{\circ}$

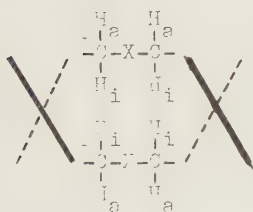
2. " :  $[\alpha]_{365}^{20} = -25,0^{\circ}$

# V. NACHTRÄGLICHE BEWEISUNG

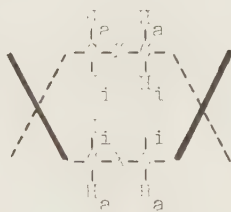
Bedingt durch die Atropisomerie der beiden Binphenyleinheiten bilden Verbindungen vom Typ I Diastereomere (Racemat: RR,SS; Mesoform: RS). Bei den angeführten Beispielen sind die Isomeren bei Raumtemperatur konformativ stabil und wandeln sich erst beim Erhitzen ineinander um. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die Diastereomeren bei chemischen Umsetzungen jeweils getrennt einzusetzen und das Reaktionsverhalten in Abhängigkeit von der Konformation zu untersuchen.



- (1)  $X = -$
- (12)  $X = O$
- (97)  $X = S$
- (99)  $X = SO_2$



Racemat



Mesoform

Eine Unterscheidung der Diastereomeren ist an Hand folgender Befunde möglich:

- a) Die Racemate lassen sich durch Chromatographie an Cellulose-triacetat partiell in die Enantiomeren spalten.
- b) Bei den Mesoformen sind im  $^1H$ -NMR-Spektrum die zu den  $CH_2-X-CH_2$ -Brücken ortho-ständigen aromatischen Protonen nach tiefem Feld verschoben.

\*) Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in der Zusammenfassung die Bezifferung des Hauptteils übernommen.

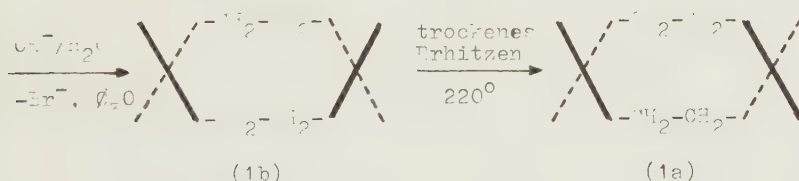
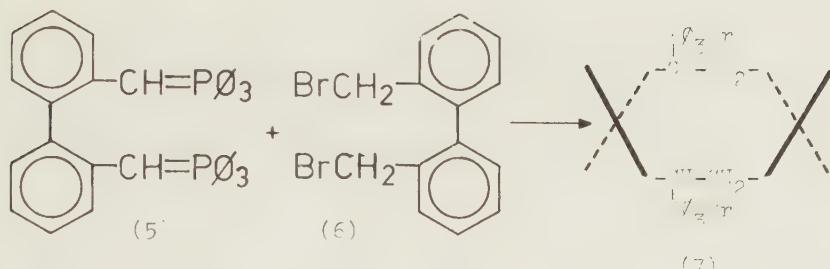
Aus den Reaktionen der Diastereomeren und deren Derivate lassen sich folgende allgemeine Schlüsse ziehen:

- a) Wo nicht besondere sterische Verhältnisse der Übergangszustand bzw. das Endprodukt destabilisieren, verlaufen die Reaktionen unter Konfigurationserhaltung den Biphenyloberflächen.
- b) Aufgrund der konformativen Stabilität gibt es bei den Verbindungen (im zeitlichen Mittel) zwei verschiedene Protonensorten:  $H_1$ , in die innere Sphäre der Moleküle zeigend und  $H_a$ , nach außen gerichtet. In allen untersuchten Fällen reagiert ausschließlich das dem Angriff von Reaktionspartnern leichter zugängliche  $H_a$ . Die Abschirmung des Molekülinneren läßt auch die  $S_N1$ -Reaktion der Dibromderivate von (1), in denen ein  $H_a$  jeder Brücke substituiert ist, unter Retention verlaufen.
- c) Erwartungsgemäß sind bei den Verbindungen auch transannulare Reaktionen möglich, deren Produkte ebenfalls von den Ausgangskonformationen abhängen.
- d) Eliminierungen laufen im Bereich der Methylengruppen bei Derivaten von (1) nur dann glatt ab, wenn sie einem syn-Mechanismus folgen können. Bei den Dibromiden der Mesoform (1b) erfordert dies einen sterisch un günstigen Übergangszustand (eklipsierte Stellung der Arylgruppen) sodaß hier, je nach Reaktionsführung, entweder die Substitution der Eliminierung den Rang abläuft (Umsetzung mit Natriumacetat in Dioxan) oder, falls (wie im System Benzol/Calciumtertiärbutenolat) durch energiereiche Reaktionsbedingungen eine Eliminierung erzwungen wird, die Stereospezifität der Umsetzung verloren geht. Die Punkte a) und b) sind die Ursache für die große Stereospezifität der meisten der ausgeführten Reaktionen.

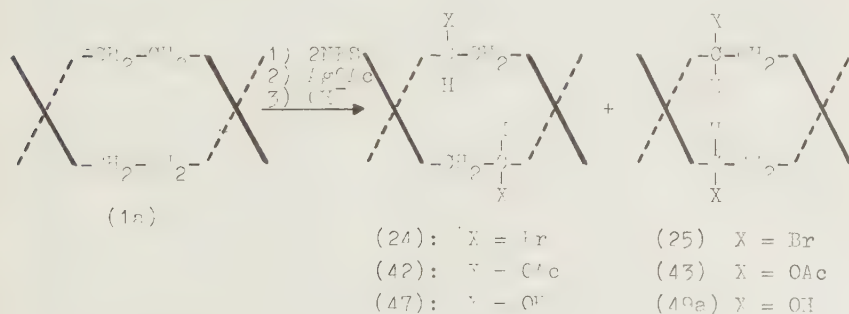
Im einzelnen wurden folgende Umsetzungen durchgeführt:

Die Titelverbindung (1), das 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo-[a,c,g,i]cyclododecen wurde durch Verseifung des durch zweifache intermolekulare C-Alkylierung aus dem Bisylid (5) und 2,2'-Bis-(brommethyl)-biphenyl (6) entstandenen cyclischen Phosphoniumsalzes (7) dargestellt. Dabei erhielt man in guter Ausbeute und völlig stereospezifisch die Mesoform (1b), die durch trockenes Erhitzen auf  $200^\circ$  quantitativ in das Racemat (1a) umgelagert werden kann. Beim Erhitzen in Lösung stellt sich ein Gleich-

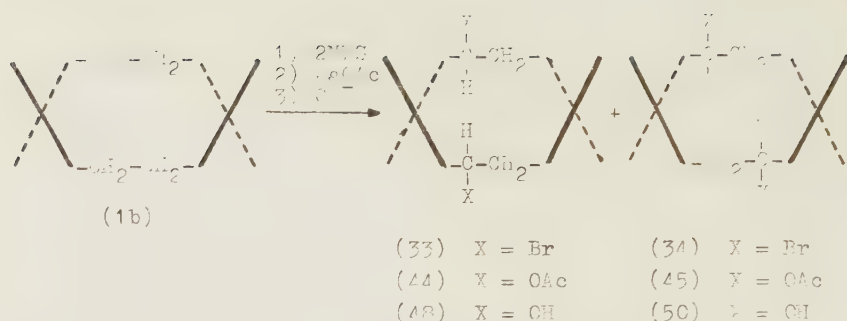
gewicht zwischen den Isomeren ein.



Durch Bromierung mit zwei Mol N-Bromsuccinimid wurden aus (1a) bzw. (1b) jeweils zwei konstitutionsisomere Dibromide erhalten. deren Umsetzung mit Silberacetat ergab unter Retention die entsprechenden Acetate, die sich mit alkoholischer Kalilauge zu Alkoholen verseifen ließen.



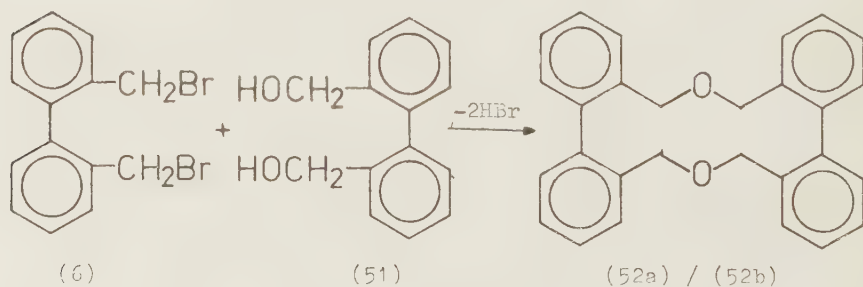
Als Nebenprodukt der Bromierung entstand das Isomere (24).

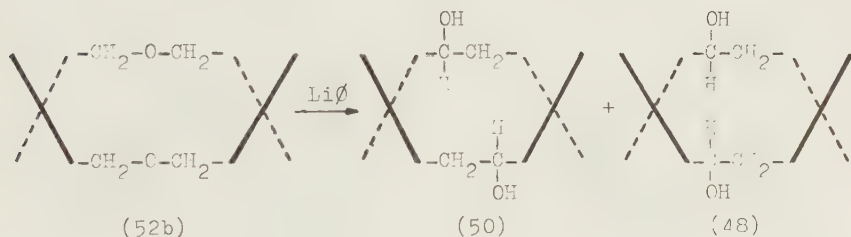
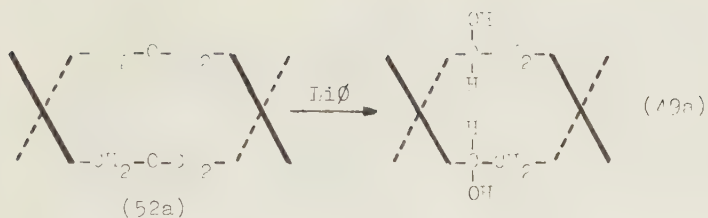


Als Hauptprodukt der Bromierung entstand das Isomere (33).

Mit Ausnahme des Dibromids (34) und dessen Folgeprodukte (45) und (50) (Mesoformen, Sym.  $C_2$ ) sind die obigen Disubstitutionsprodukte chiral. Die an C-9, C-20 substituierten Derivate sind rotationsisomer; durch trockenes Erhitzen läßt sich der Alkohol (48) in das Diastereomere (49a) umwandeln.

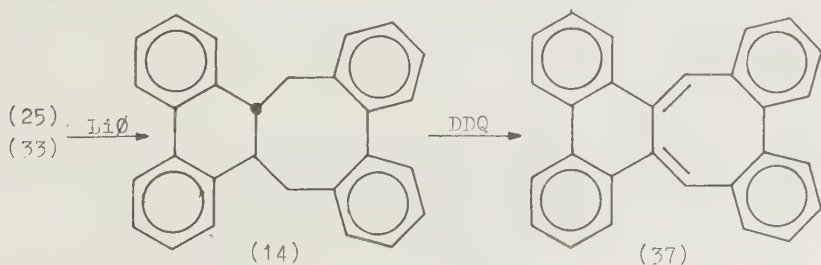
Mit Hilfe der Strukturen der Acetate und Alkohole konnte die bisher unbekannte Stereochemie der folgenden Reaktionen aufgeklärt werden:

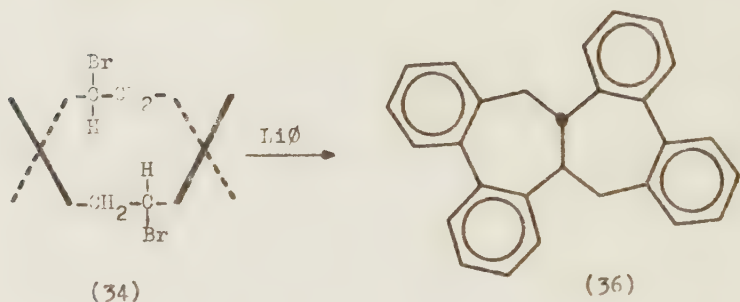
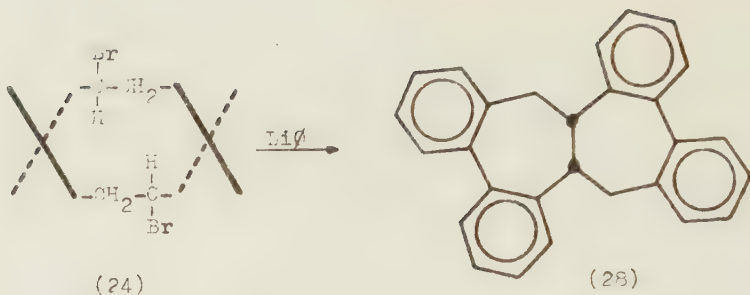




Der cyclische Äther (52) existiert als Racemat (52a) und Mesoform (52b). Die Wittigsche Äther-Umlagerung der Diastereomeren von (52) verläuft unter Konfigurationserhalt an den Biphenyleinheiten.

Die Dibromide ließen sich mit Lithiumphenyl in einer intramolekularen Wurtz-Reaktion in Kohlenwasserstoffe überführen. Die Heptalenderivate (28) und (36) entstehen dabei unter Konfigurationserhalt an den Biphenylsystemen. (14) ließ sich mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon zum Grundkörper (37) dehydrieren.

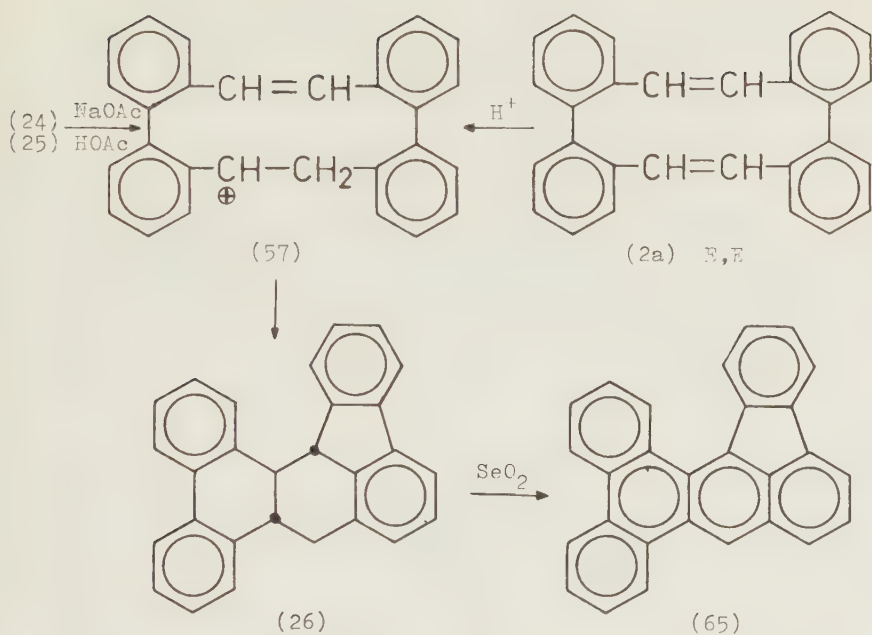




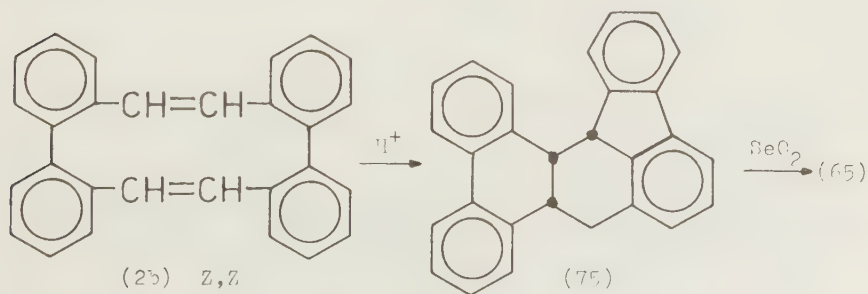
Wurden die Dibromide (24) und (25) statt mit Silberacetat mit Natriumacetat in Eisessig umgesetzt, so trat nicht Substitution sondern Eliminierung ein und es entstand durch eine zweimalige transannulare Reaktion, die über die Carbeniumion-Zwischenstufe (57) verläuft, der polycyclische Kohlenwasserstoff (26), der sich mit Selendioxyd zum Phenanthro[9,10-a]fluoranthren (65) dehydrieren ließ.

Bei den Dibromderivaten (33) und (34) der Mesoform ist aus sterischen Gründen eine Eliminierung erschwert, sodaß hier auch mit Natriumacetat in Eisessig nur die Substitutionsprodukte (44) und (45) resultieren.

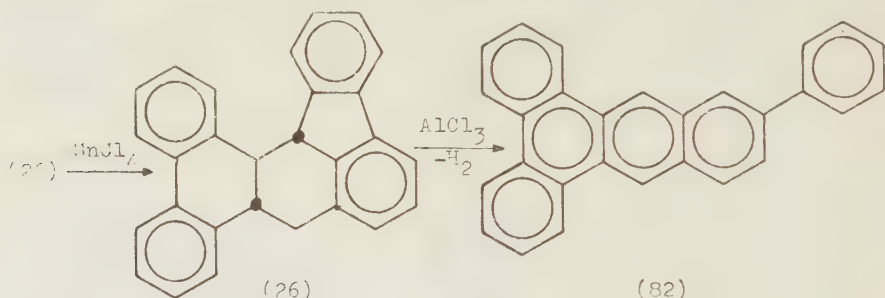
Das Ion (57) kann auch durch Protonierung des E,D-Diolefins (2a) erhalten werden, dessen Kohlenstoffgerüst in seinem räumlichen Aufbau völlig dem der Dibromide (24) und (25) entspricht. Tatsächlich lagert sich auch (2a) beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol in (26) um.



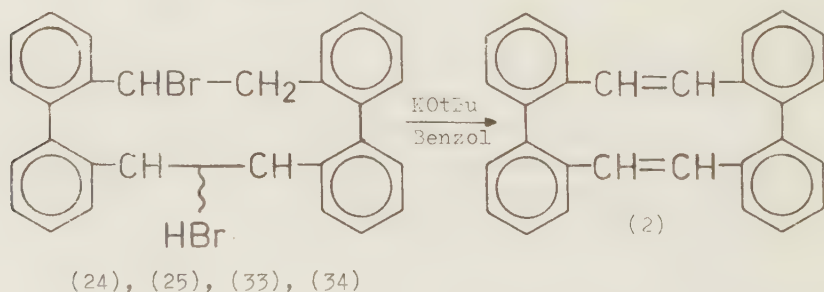
Auch das Z,Z-Diolefin (2b) lagert sich unter Säurekatalyse um. Hier entsteht auf Grund der unterschiedlichen Ausgangsstruktur der cis-cis verknüpfte Polycyclus (75), der sich ebenfalls mit Selendioxid zu (65) dehydrieren läßt.



Das E,E-Diolefin (2a) kann auch durch Lewis-Säuren wie z.B.  $\text{SnCl}_4$  zu (26) isomerisiert werden. Mit  $\text{AlCl}_3$  schließt sich eine Folgereaktion zu einem polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff, dem 11-Phenyl-dibenz[a,c]anthracen (82) an.



Führt man die HBr-Abspaltung aus den Dibromiden unter  $\text{E}^2$ -Bedingungen durch, so entsteht durch zweifache  $\beta$ -Eliminierung Tetrabenz[a,c,g,i]cyclododecen.



Die transoiden Dibromide (24) und (25) reagieren bereits bei Raumtemperatur in einer zweifachen syn-Eliminierung zum E,E-Isomeren (2a).

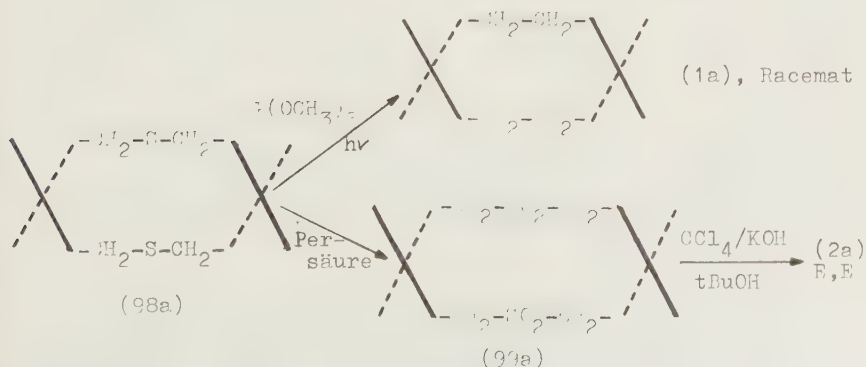
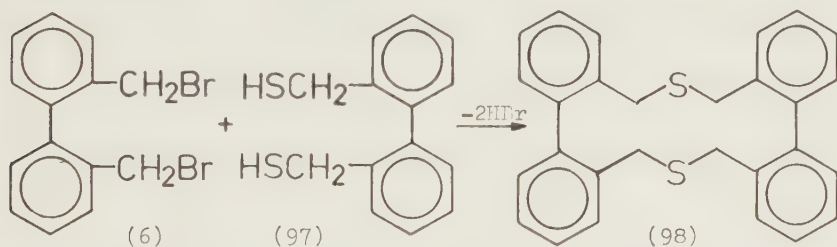
Bei den cisoiden Dibromiden sind die sterischen Verhältnisse für Eliminierungsreaktionen ungünstig. Es sind energiereichere Bedingungen nötig und es entstehen Isomerengemische:

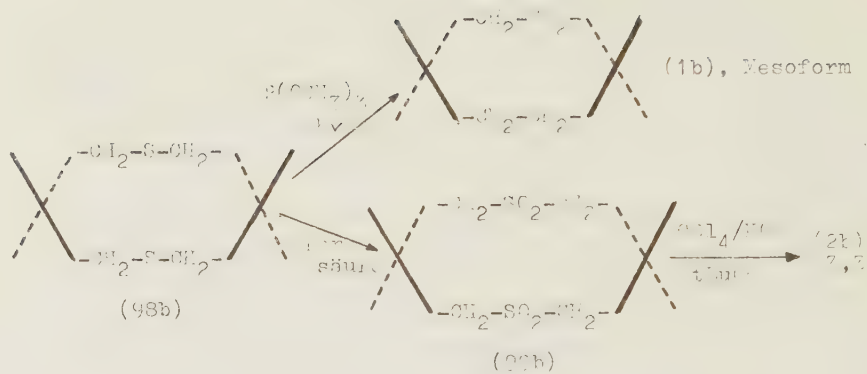


Für das Z,Z- und das E,E-Tetrabenz[a,c,e,i]cyclododecen (2b) bzw. (2a) wurde eine neue stereospezifische Synthese entwickelt:

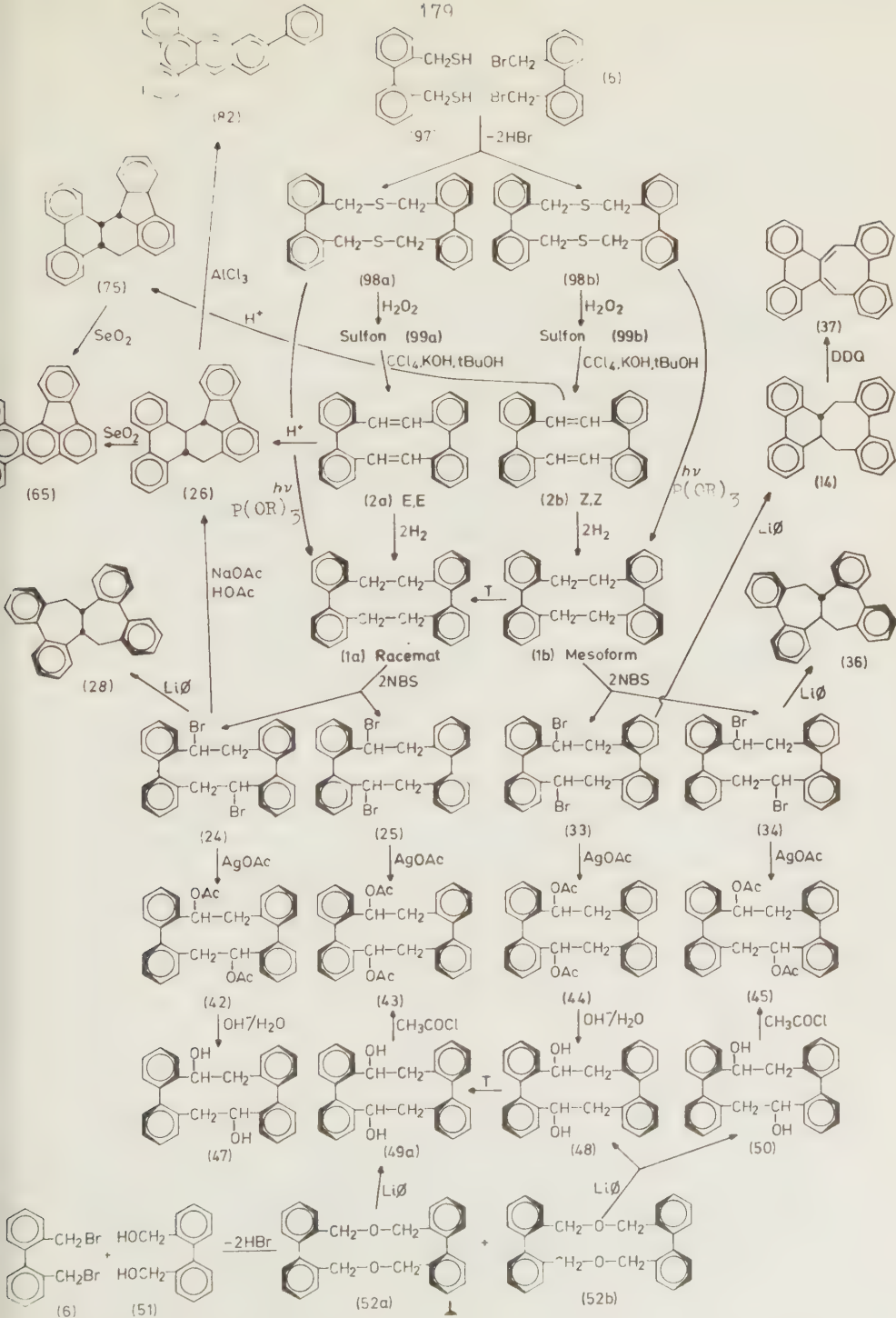
Beim Ringschluß aus dem Dibromid (6) und dem Bismercantan (97) entsteht der Thioäther (98), der wiederum zwei Diastereomere bildet (Racemat (98a) und Mesoform (98b)). Trennung der Isomeren und getrennte Weiterverarbeitung (Oxidation zum Sulfon (99) und anschließende Ramberg-Bäcklund-Reaktion) liefert stereospezifisch die entsprechenden Olefine.

Entschwefelung der diastereomeren Thioäther (Bestrahlung in Trimethylphosphit) liefert stereospezifisch die entsprechenden Diastereomeren des Kohlenwasserstoffs (1).





Auf der folgenden Seite sind die wichtigsten Umsetzungen noch einmal auf einem Übersichtsplan zusammengefaßt.



VI. NACHTRAG1. Monoacetat (64)

Nach Fertigstellung der Arbeit konnte das auf S. 85 beschriebene Acetat (64) in reiner Form isoliert werden (Fp.  $300-302^{\circ}$  unter Zersetzung). NMR-Spektrum und Elementaranalyse bestätigen die angenommene Struktur. Die Konfiguration der Verbindung geht aus der Stereochemie der Reaktion hervor: Angriff des Acetat-Ions auf das Carbeniumion (58) von der besser zugänglichen Außenseite des Moleküls bzw. auf das Phenoniumion (59) (siehe S. 84) führt zur trans-Anordnung aller Wasserstoffatome. Das an dem durch die Estergruppe substituierten  $sp^2$ -Atom sitzende Proton ( $\delta = 5,89$ ) koppelt mit dem benachbarten Methin-Proton mit  $J = 11,1$  Hz. Auch dieser Wert spricht, wegen der Abhängigkeit von  $J$  vom Diederwinkel  $\varphi$  der koppelnden Protonen, für die trans-Stellung ( $\varphi = 140^{\circ}$  nach Dreidringmodellen). Bei der cis-Konfiguration mit  $\varphi = 100^{\circ}$  wäre eine Kopplung von 0-4 Hz zu erwarten<sup>93)</sup>.

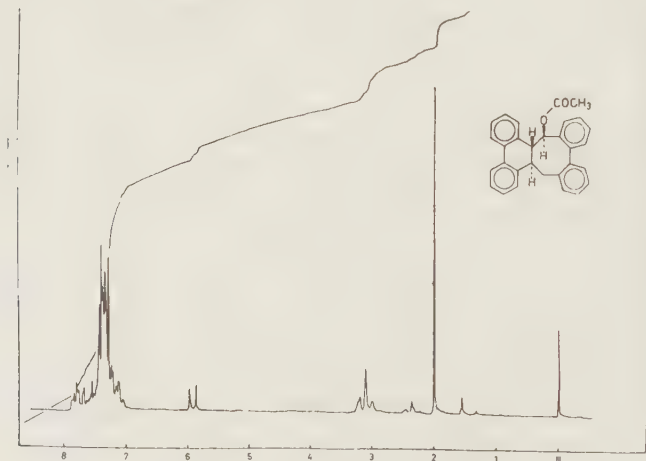


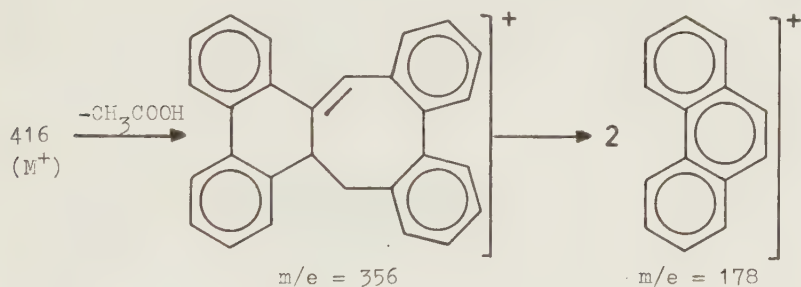
Abb. 59. 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (64) in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard

# IR-Spektrum

$\nu_{\text{max}} = 1740; 760 : 1,2\text{-disubst. Aromat.}$

# Massenspektrum

$M^+ = 416$  ist relativ schwach. Die intensivsten Ionen  $m/e = 356$  und  $178$  (Basispeak) gehen aus folgendem Zerfallsprozeß hervor:



# Experimentelles

Zur Reindarstellung von (64) wurde die in Versuch 14. nach Absaugen des Kohlenwasserstoffs (26) zurückbleibende Mutterlauge eingedampft und der gelbe Rückstand zwei Mal aus Benzol umkristallisiert. Farblose Kristalle,  $\text{mp. } 300\text{--}302^\circ$  unter Zersetzung; Ausbeute ca. 10%.

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (416,5)

Ber. C 86,51

H 5,81

Gef. C 86,53

H 5,68

## 2. Differentialthermoanalyse der Diastereomeren von (1)

Bei der Differentialthermoanalyse <sup>94)</sup> wird die Energieaufnahme einer Substanz beim Erwärmen (bzw. die Energieabgabe beim Abkühlen) gemessen. Exotherme bzw. endotherme Vorgänge (z.B. Schmelzen, Verdampfen, Strukturumwandlungen) werden vom Gerät registriert. Bei der graphischen Darstellung ist die Fläche unter den Umwandlungskurven der abgegebenen bzw. aufgenommenen Enthalpie  $\Delta H$  proportional.

Bei (1) sollte sich mittels dieser Methode die Umlagerung der Mesoform (1b) in das Racemat (1a) beim trockenen Erhitzen quantitativ untersuchen lassen.

### a) Mesoform

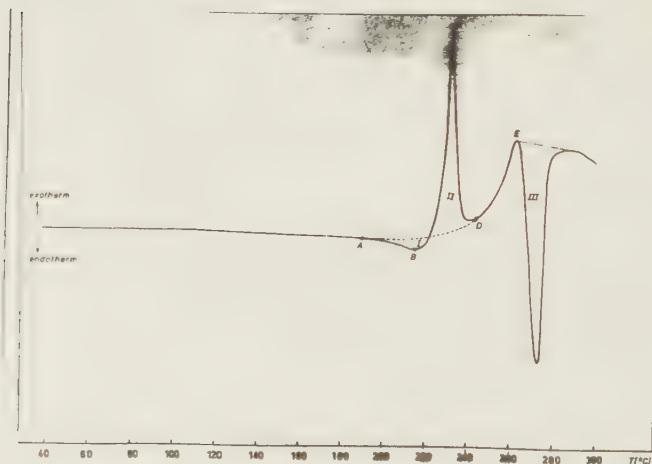


Abb. 60. Differentialthermoanalyse der Mesoform von (1)

94) H. Schmalzried und T. Navrotsky, "Festkörperthermodynamik", Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 87.

Beim Erwärmen von (1b) erfolgt zunächst eine konstante Energieaufnahme. Ab ca.  $190^{\circ}$  (Pkt. A) fällt die Kurve allmählich ab. Diese Energieaufnahme ist nötig, da bei der Umlagerung  $(1b) \rightarrow (1a)$  das Kristallgitter umgewandelt werden muß, wozu solange Wärme zugeführt werden muß, bis beim Punkt B der Kristallverband soweit gelockert ist, daß die exotherme Umwandlung einsetzen kann (Anstieg zum Punkt C). Bei D ist die Isomerisierung abgeschlossen. Es liegt jetzt das thermodynamisch stabilere Racemat (1a) vor. Bei E ( $263^{\circ}$ ) beginnt der Schmelzvorgang. Hierzu muß die Schmelzwärme  $\Delta H_m(1a)$  des Racemats zugeführt werden (Fläche III).

Bei der Umwandlung  $(1b) \rightarrow (1a)$  spielen sich formal folgende Vorgänge ab:

- 1) Schmelzen der Mesoform (1b). Hierzu muß die Schmelzenthalpie  $\Delta H_m(1b)$  aufgebracht werden. Ein Teil davon steckt in der Fläche I (0,57 kcal/Mol).
- 2) Isomerisierung  $(1b) \rightarrow (1a)$  unter Konfigurationsänderung an einer Biphenyleinheit unter Abgabe der Isomerisierungsenthalpie  $\Delta H_I$ .
- 3) Erstarrung unter Freisetzung der Kristallisationsenthalpie des Racemats. Diese ist identisch mit der Schmelzenthalpie  $\Delta H_m(1a)$  des Racemats.

Die bei der Umwandlung  $(1b) \rightarrow (1a)$  umgesetzte Gesamtenthalpie  $\Delta H_U$  beträgt also  $\Delta H_m(1b) + \Delta H_I - \Delta H_m(1a) = \Delta H_U$ . (Fläche II - Fl. I). Aus Abbildung 60. lassen sich die Werte für  $\Delta H_m(1a) = 5,55$  kcal/Mol und  $\Delta H_U = (-3,81 + 0,57)$  kcal/Mol =  $-3,24$  kcal/Mol entnehmen. Da die Schmelzwärme  $\Delta H_m(1b)$  der Mesoform nicht bekannt ist, kann die Isomerisierungsenthalpie  $\Delta H_I$  nicht exakt bestimmt werden. Es gilt:  $\Delta H_m(1b) + \Delta H_I = 2,31$  kcal/Mol. Da die Schmelzenthalpien von Isomeren im allgemeinen recht ähnlich sind, kann der Wert für  $\Delta H_I$  unter der Annahme, daß  $\Delta H_m(1b)$  für die Mesoform maximal um  $\pm 1$  kcal/Mol von  $\Delta H_m(1a)$  des Racemats abweicht<sup>\*)</sup>, im Bereich zwischen  $-2,24$  kcal/Mol und  $-4,24$  kcal/Mol liegen.

\*) Da die Strukturen von (1a) bzw. (1b) denen der entsprechenden Doppelbindungsisomeren (2a) bzw. (2b) recht ähnlich sind, sollte durch die Bestimmung der Schmelzenthalpien der letzteren eine genauere Abschätzung dieser Differenz möglich sein.

b) Racemat

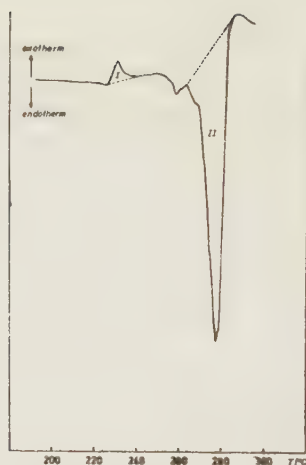


Abb. 61. Differentialthermoanalyse des Racemats von (1)

Die kleine exotherme Umwandlung bei ca.  $230^{\circ}$  (Fläche I) deutet auf eine Verunreinigung durch die Mesoform hin. Die Schmelzenthalpie  $\Delta H_m(1a) = 5,57 \text{ kcal/Mol}$  (Fläche II) stimmt mit der aus Versuch a) erhaltenen überein.

### Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Dupont mit DSC-Zelle durchgeführt. Der Eichfaktor wurde über die Schmelzenthalpie von Zinn ( $\Delta H_m(\text{Sn}) = 1,69 \text{ kcal/Mol}$ ) bestimmt.

## Lebenslauf

Wolfgang Schaper

Geboren: 1. 2. 1947 in Marktredwitz

Eltern: Heinz Schaper und Annie Schaper,  
geb. Flessa

Volksschule: 1953 - 1957 in Marktredwitz und Nürnberg

Gymnasium: 1957 - 1966 Dürer-Gymnasium in Nürnberg

Wehrdienst: 1966 - 1968

Studienbeginn: Sommersemester 1968 an der Friedrich-  
Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Diplomchemiker-  
Vorprüfung: Februar 1971

Diplomchemiker-  
Hauptprüfung: Juli 1973

Diplomarbeit: September 1973 - April 1974  
bei Prof. Dr. H. J. Bestmann

Dissertation: Mai 1974 - Dezember 1976  
bei Prof. Dr. H. J. Bestmann





**Copy-Center 2000**

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30  
Tel. 09131-26197